



# Elaboration et caractérisation d'électrolytes solides pour sondes électrochimiques à oxygène dans le sodium liquide

Marie Gabard

## ► To cite this version:

Marie Gabard. Elaboration et caractérisation d'électrolytes solides pour sondes électrochimiques à oxygène dans le sodium liquide. Autre. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENI080 . tel-01203073

**HAL Id: tel-01203073**

**<https://theses.hal.science/tel-01203073>**

Submitted on 22 Sep 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Marie GABARD**

Thèse dirigée par **Jacques FOULETIER** et  
codirigée par **Marlu César STEIL** et **Laurent BRISSONNEAU**

préparée au sein du **Laboratoire d'études des Interactions et  
Procédés sur les Caloporteurs (LIPC)**  
dans l'**École Doctorale Ingénierie Matériaux Mécanique  
Environnement Energétique Procédés Production (I-MEP<sup>2</sup>)**

# Elaboration et caractérisation d'électrolytes solides pour sondes électrochimiques à oxygène dans le sodium liquide

Thèse soutenue publiquement le **17 Décembre 2013**,  
devant le jury composé de :

**M. Fabrice MAUVY**

Professeur à l'Université Bordeaux 1

Rapporteur

**M. Alexandre MAITRE**

Professeur à l'Université de Limoges

Rapporteur

**M. Nicolas DACHEUX**

Professeur à l'Université Montpellier 2

Président

**M. Jean-Louis COUROUAU**

Ingénieur de Recherche au CEA Saclay

Membre

**M. Gérard PRELE**

Ingénieur à EDF

Membre

**M. Nicolas CLAVIER**

Chargé de recherche CNRS

Membre invité

**M. Laurent BRISSONNEAU**

Ingénieur de Recherche au CEA Cadarache

Co-encadrant de thèse

**M. Jacques FOULETIER**

Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble

Directeur de thèse





# Remerciements

---

*Je tiens tout d'abord à remercier Christophe Perrais pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire LIPC, Laboratoire d'études des Interactions et Procédés sur les Caloporteurs à Cadarache.*

*Un remerciement tout particulier à mon directeur de thèse Jacques Fouletier pour m'avoir consacré une partie de son temps, pour ses conseils, son attention et sa sympathie. Je remercie aussi Marlu César Steil pour sa sympathie, ses conseils, son soutien et son aide. Merci également à Laurent Brissonneau pour avoir été à l'origine de ce projet.*

*Je remercie Nicolas Dacheux, président de mon jury, de m'avoir accueillie ponctuellement au sein de son laboratoire et son soutien. Je tiens à remercier vivement Nicolas Clavier pour son attention, sa sympathie et ses encouragements.*

*Je suis très reconnaissante à Fabrice Mauvy, Professeur des Universités de Bordeaux et Alexandre Maître, Professeur des Universités de Limoges d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je remercie également Jean-Louis Courouau et Gérard Prele, membres de mon jury pour avoir lu mon manuscrit et pour leur jugement de mon travail.*

*Ce travail entrainait dans le cadre du projet TECNA pour le prototype Astrid. Je remercie donc toutes les personnes impliquées dans ce projet et plus particulièrement Françoise Jadot pour sa sympathie et son soutien.*

*Un grand merci à toutes les personnes des équipes LIPC, LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces) et LIME (Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Evolution).*

*Pour son aide, je tiens à remercier chaleureusement Brigitte Tormos qui m'a soutenue du début à la fin de ces trois années. Un grand merci pour tout ce qu'on a partagé.*

*Je remercie aussi Aurore Mathieu pour son aide pour la mise en place du montage de mesures électriques et son soutien.*

*Je souhaiterais aussi remercier Tiphaine Hamel, dont j'ai encadré les travaux de stage pour son optimisme et sa bonne humeur quotidienne ainsi que Julien Martinez pour son aide et son soutien.*

*Enfin un remerciement à Amalia Chambon, Fabienne Audubert, Serge Trambaud, Thierry Gilardi, Michèle Troulay, Mathieu Sanchez-Brusset, Aurélien Chassery, Francesco Vitillo ainsi qu'à toutes les personnes que j'ai côtoyées durant ces trois ans...*

*Pour m'avoir accompagnée pour mes premiers pas dans le monde de la recherche, j'exprime toute ma reconnaissance à Rémi Dessapt et Nicole Simon, mes maîtres de stage.*

*Pour leur soutien au quotidien, je remercie ma famille et mes proches.*

*Enfin, comme ces remerciements ne seront jamais complets, je remercie toutes les personnes qui ont contribué, de loin ou de près, à l'avancée de ce travail de recherche.*





# Table des matières

---

<b>Introduction générale.....</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre 1.....</b>	<b>13</b>
<b>Etat de l'art.....</b>	<b>13</b>
1.1    Notions sur les réacteurs nucléaires RNR-Na .....	14
1.1.1    Introduction .....	14
1.1.2    Avantages et innovations.....	16
1.1.3    Le caloporteur sodium.....	18
Ses propriétés physico-chimiques .....	18
Origine des impuretés.....	19
Moyens de purification utilisés .....	22
1.2    Les sondes potentiométriques à oxygène .....	22
1.2.1    Principe de fonctionnement.....	22
1.2.2    Historique des sondes à oxygène à base de thorine.....	24
1.3    L'électrolyte solide.....	30
1.3.1    Caractéristiques que doit remplir l'électrolyte .....	30
1.3.2    Justification du choix du matériau simulant .....	30
1.3.3    Mécanisme de conduction dans les oxydes mixtes .....	33
1.4    Procédé d'élaboration.....	36
<b>Chapitre 2.....</b>	<b>39</b>
<b>Méthodes expérimentales.....</b>	<b>39</b>
2.1    Synthèse des poudres.....	40
2.2    Mise en forme des poudres.....	41
2.3    Frittage des céramiques .....	42
2.4    Conclusion.....	44
2.5    Propriétés cristallographiques .....	45
2.6    Surface spécifique des poudres .....	46
2.7    Microstructure des poudres et pastilles .....	46
2.8    Densités à cru, fritté et théorique des pastilles .....	47
2.9    Caractérisation électrique : la spectroscopie d'impédance.....	48
2.9.1    Principe.....	49
2.9.2    Interprétation et déconvolution des diagrammes d'impédance .....	50
2.9.3    Appareils de mesure et dispositifs expérimentaux .....	53
2.9.4    Mise au point du protocole de mesure.....	55

<b>Chapitre 3.....</b>	<b>59</b>
<b>Elaboration et caractérisation de céramiques <math>Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}</math>.....</b>	<b>59</b>
3.1 Synthèse de la poudre constitutive du matériau .....	60
3.1.1 Variation des paramètres pour le mélange des réactifs .....	60
3.1.2 Caractéristiques des oxalates .....	62
3.1.3 Discussion .....	64
3.2 Obtention des oxydes .....	66
3.2.1 Décomposition thermique .....	66
3.2.2 Caractéristiques des poudres obtenues .....	67
3.2.2.1 Structure cristallographique.....	68
3.2.2.2 Morphologie des poudres .....	69
3.2.2.3 Variation des paramètres de maille des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ .....	71
3.2.2.4 Discussion.....	73
3.3 Préparation de pastilles frittées.....	73
3.3.1 Mise en forme.....	74
3.3.2 Frittage .....	75
Influence de la teneur en $YO_{1.5}$ sur les caractéristiques des échantillons .....	76
3.4 Caractérisation électrique .....	78
Conclusion.....	83
<b>Chapitre 4.....</b>	<b>85</b>
<b>Elaboration et caractérisation de céramiques <math>Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}</math>.....</b>	<b>85</b>
4.1 Synthèse de la poudre constitutive du matériau .....	86
4.1.1 Protocole opératoire.....	86
4.1.2 Caractéristiques des oxalates .....	87
4.2 Obtention des oxydes .....	88
4.2.1 Décomposition thermique .....	88
4.2.2 Caractéristiques des poudres d'oxyde obtenues .....	91
4.2.2.1 Structure cristallographique.....	91
4.2.2.2 Morphologie des poudres .....	93
4.2.2.3 Variation des paramètres de maille des oxydes mixtes $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ .....	94
4.3 Préparation de pastilles frittées.....	96
4.3.1 Mise en forme.....	96
4.3.2 Frittage.....	97
4.4 Caractérisation électrique .....	102
Conclusion.....	107

<b>Chapitre 5.....</b>	<b>109</b>
<b>Analyse du phénomène de blocage dans les conducteurs anioniques .....</b>	<b>109</b>
5.1 Etude expérimentale du blocage de la conduction ionique dans les conducteurs anioniques.....	110
5.2 Modèles proposés pour rendre compte du blocage de la conduction ionique dans les conducteurs anioniques .....	113
5.2.1 Modèle série .....	113
5.2.2 Modèle parallèle .....	114
5.2.3 Modèle dit « Brick-Layer » .....	115
5.2.4 Modèle de la charge d'espace.....	116
5.2.5 Modèle utilisé pour rendre compte des résultats obtenus.....	117
5.3 Résultats obtenus sur la cérine et la thorine dopées à l'oxyde d'yttrium .....	119
5.3.1 Cas de la cérine.....	119
5.3.2 Cas de la thorine .....	123
5.4 Interprétation des résultats dans le cadre des modèles décrits au § 5.2.4 et au § 5.2.5 .....	126
<b>Conclusion &amp; Perspectives .....</b>	<b>131</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>135</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>143</b>
Annexe A : Description de l'étape de frittage des céramiques.....	144
Annexe B : Déconvolution des diagrammes d'impédance.....	145
Annexe C : Etude du broyage.....	147
Annexe D : Aptitude au frittage des poudres calcinées à 550°C et à 800°C .....	150
Annexe E : Test du matériau $\text{Ce}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$ dans le sodium.....	152



# Introduction générale

---

L'étude présentée dans ce mémoire est issue d'une collaboration entre trois laboratoires : le Laboratoire d'études des Interactions et Procédés sur les Caloporteurs (LIPC) du Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives de Cadarache, le Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) de Grenoble et le Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Evolution de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (LIME/ICSM).

Elle est essentiellement consacrée à l'élaboration et la caractérisation d'un matériau céramique pour sonde potentiométrique à oxygène dans le sodium liquide.  $\text{ThO}_2$  dopée avec  $\text{Y}_2\text{O}_3$  est le matériau de référence. Il a, en effet, fait ses preuves comme électrolyte dans des sondes potentiométriques pour le dosage de l'oxygène dans le sodium liquide au cours des années 1970-1980 dans les Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au sodium (RNR-Na).

La recherche sur ces réacteurs s'inscrit dans le programme des réacteurs nucléaires du futur dits de « génération IV », pour le remplacement du parc actuel et des réacteurs dits de « génération III » en cours de construction. Ces réacteurs seront l'objet d'innovations technologiques importantes. Dans ce cadre, la France envisage la réalisation d'un prototype de RNR-Na nommé ASTRID (“Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration”) dont la mise en service est prévue vers 2025, pour une décision de construction à la fin de la phase de conception détaillée (1).

Un programme de recherche et de développement (TECNA pour Technologies Sodium) concernant notamment la technologie sodium et l'instrumentation pour ASTRID a été mis en place. Dans le cadre de ce projet, la réalisation d'une sonde potentiométrique (2) à oxygène est envisagée.

D'après les nombreux travaux dans les années 1970-1980 comme W.A. Ross et al. (3), G.J. Licina et al. (4), R.G. Taylor et al. (5) et M. Bouchacourt (6), le bon fonctionnement de la sonde à oxygène dépend notamment de la bonne qualité du matériau électrolyte. Depuis ces années, la fabrication industrielle des sondes a été abandonnée. L'objectif aujourd'hui est donc de reprendre ces travaux en prenant en compte les avancées technologiques qui ont eu lieu dans le domaine des matériaux céramiques (poudre de meilleure pureté, moyens de synthèse, contrôle de la microstructure, etc.).

Cette étude consiste donc à revenir sur l'élaboration du matériau  $\text{ThO}_2$  dopé avec  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en se basant sur différents travaux récents (7) (8) et sur des caractérisations physicochimiques permettant, par exemple, le contrôle de la microstructure. Les propriétés électrochimiques sont mesurées à l'aide de la technique de mesure qui est la spectroscopie d'impédance (9).

Comme le matériau  $\text{ThO}_2$  est de nature radioactive et donc plus contraignant à manipuler, un matériau modèle ( $\text{CeO}_2$ ) a été choisi pour mettre au point les méthodes d'élaboration et de caractérisation. Ce matériau présente une structure de type fluorine comme la thorine, permettant la réalisation de solutions solides sur une large gamme de taux de dopage sans changement de la structure cristalline.

### **Présentation générale du mémoire**

Le mémoire est structuré en cinq chapitres.

Un premier chapitre présente l'état de l'art. Il décrit et rappelle des notions sur les réacteurs nucléaires RNR-Na dans une première partie. Dans un second temps, le fonctionnement d'une sonde à oxygène ainsi qu'un rapide historique des sondes développées depuis les années 1970-1980 sont exposés. La description plus détaillée de l'électrolyte est

essentielle pour connaître le matériau de l'étude. Dans une dernière partie, le procédé d'élaboration des céramiques est défini.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes expérimentales. Il décrit les procédures et instrumentations utilisées au cours de la thèse.

Les deux chapitres suivants présentent les résultats expérimentaux obtenus respectivement avec les matériaux  $\text{CeO}_2$  dopé avec  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{ThO}_2$  dopé avec  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Le dernier chapitre compare et analyse les propriétés électrochimiques des systèmes  $\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{ThO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  et principalement le phénomène de blocage de la conductivité ionique.





# Chapitre 1

---

## *Etat de l'art*

### *Sommaire*

<b>1.1</b>	<b>Notions sur les réacteurs nucléaires RNR-Na.....</b>	<b>14</b>
1.1.1	Introduction .....	14
1.1.2	Avantages et innovations.....	16
1.1.3	Le caloporteur sodium.....	18
	Ses propriétés physico-chimiques .....	18
	Origine des impuretés.....	19
	Moyens de purification utilisés .....	22
<b>1.2</b>	<b>Les sondes potentiométriques à oxygène.....</b>	<b>22</b>
1.2.1	Principe de fonctionnement.....	22
1.2.2	Historique des sondes à oxygène à base de thorine.....	24
<b>1.3</b>	<b>L'électrolyte solide .....</b>	<b>30</b>
1.3.1	Caractéristiques que doit remplir l'électrolyte .....	30
1.3.2	Justification du choix du matériau simulant .....	30
1.3.3	Mécanisme de conduction dans les oxydes mixtes .....	33
<b>1.4</b>	<b>Procédé d'élaboration .....</b>	<b>36</b>

## ***1.1 Notions sur les réacteurs nucléaires RNR-Na***

Vers 2030, sous l'effet de l'augmentation de la population mondiale (avec la croissance des pays émergents), la demande énergétique à l'échelle du globe va doubler. Il est donc indispensable de disposer de sources d'énergie compétitives. Dans ce contexte, le nucléaire apparaît comme une opportunité intéressante car il produit de l'électricité sans générer de gaz à effet de serre.

Néanmoins, l'avenir mondial de ce type d'énergie dépendra de la capacité à gérer deux préoccupations importantes. La première touche à son acceptabilité sociale. En effet, l'utilisation du nucléaire doit se faire dans des conditions de sûreté et de sécurité optimales, en produisant un minimum de déchets ultimes, et que ceux-ci soient parfaitement maîtrisés au plan de leur impact éventuel sur la santé et sur l'environnement. Le deuxième point concerne la disponibilité des ressources. L'approvisionnement en combustible doit se faire sur le long terme, en préparant le recours à des filières plus économes de la matière fissile naturelle et indépendantes des fluctuations de ses marchés.

Enfin, la réduction des stocks de plutonium, le devenir des déchets à vie longue comme les actinides mineurs et la lutte contre la prolifération nucléaire sont autant de questions qui imposent de poursuivre sur la voie de l'innovation en matière de technologie nucléaire. C'est dans ce contexte que s'inscrit la génération IV dont font partie les RNR-Na.

### ***1.1.1 Introduction***

L'âge moyen des centrales françaises en fonctionnement est de 24 ans. Les nouveaux réacteurs de **génération IV** sont l'objet d'innovations technologiques importantes par rapport aux générations précédentes. Ces différentes générations sont regroupées sur la figure 1. Elles sont :

- la **première génération** qui s'est développée dans les années 1960-70 alors que la technologie industrielle d'enrichissement de l'uranium n'était pas encore disponible et qui regroupe la filière appelée « Uranium Naturel Graphite Gaz » (UNGG) dont les réacteurs fonctionnaient à l'uranium naturel (non enrichi) avec des modérateurs absorbant très peu les neutrons (graphite, eau lourde).
- la **deuxième génération** qui a été déployée dans les années 1970-90 et dont les réacteurs sont majoritairement des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP, 58 en France) appelé Pressurised Water Reactor (PWR) et les Réacteurs à Eau Bouillante (REB) ou Boiling Water Reactor (BWR)

- la **troisième génération** qui représente l'état le plus avancé pour une utilisation à l'échelle industrielle dont les réacteurs de types EPR (European Pressurized Reactor) bénéficient du retour d'expérience obtenu sur l'exploitation de la génération précédente, tout en intégrant des spécifications plus poussées en termes de sûreté (en particulier pour la récupération du corium, mélange issu de la fusion du cœur en cas d'accident grave), de radioprotection et de gestion des combustibles.

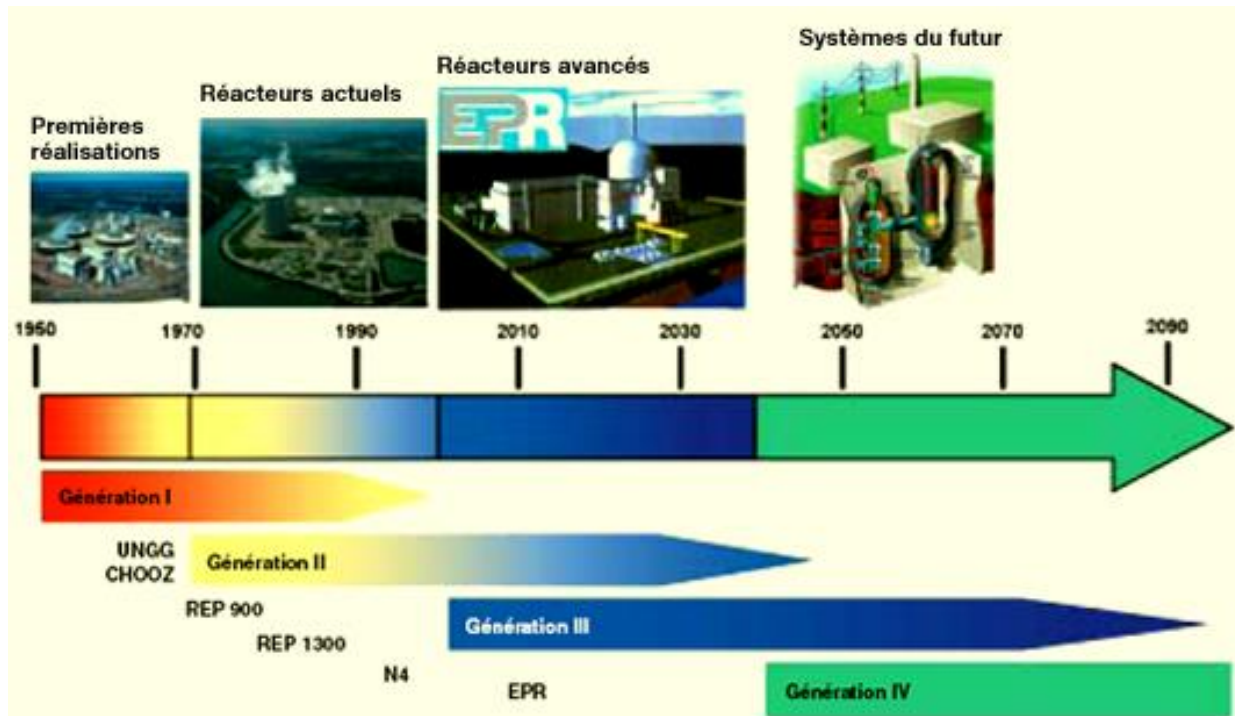


Figure 1 : Evolution des réacteurs nucléaires de 1960 à nos jours (10)

L'objectif des réacteurs de génération IV est de répondre aux enjeux d'une production d'énergie durable à long terme, avec une minimisation des déchets radioactifs, avec une meilleure utilisation des ressources naturelles en combustible tout en visant des niveaux de sûreté élevés et une résistance à la prolifération. En 2000, le Forum International de Génération IV (GIF) a été créé à l'initiative du DOE (Department of Energy, Etats-Unis). Il regroupe aujourd'hui treize pays, dont la France. L'objectif est de préparer, dans un cadre international, le nucléaire du futur en développant de manière concertée la R&D des réacteurs dits de 4<sup>ème</sup> génération. Dans ce cadre, six concepts de réacteurs présentant les potentiels les plus prometteurs ont été retenus :

- Réacteur rapide à eau super-critique (SCWR, Super Critical Water Reactor)
- Réacteur rapide au plomb (LFR, Lead Fast Reactor),

- Réacteur à sels fondus (MSR, Molten Salt Reactor),
- Réacteur rapide au sodium (SFR, Sodium Fast Reactor),
- Réacteur à très haute température (VHTR, Very High Temperature Reactor),
- Réacteur rapide à gaz (GFR, Gas Fast Reactor)

Possédant un grand retour d'expérience sur les réacteurs rapides au sodium comme Rapsodie (1967-1983), Phénix (1973-2009) et Superphénix (1983-1997), la France concentre ses efforts sur les systèmes rapides à caloporteur sodium (SFR) avec le **prototype ASTRID**.

### ***1.1.2 Avantages et innovations***

Le réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium fonctionne comme un réacteur nucléaire classique : la fission des atomes génère de la chaleur qui est véhiculée jusqu'à un turbogénérateur pour produire de l'électricité. La figure 2 donne le schéma de fonctionnement d'un RNR-Na. Le cœur du réacteur comporte du combustible fissile dans lequel la majeure partie de la puissance du réacteur est dégagée. Le sodium chaud (560°C) est ainsi contenu à l'intérieur de la cuve d'où il s'échappe à travers les échangeurs intermédiaires pour être aspiré froid (400°C) par les pompes principales. Des circuits secondaires en sodium assurent le transfert de chaleur des échangeurs intermédiaires vers un système de conversion d'énergie, par exemple les générateurs de vapeur. L'objet du système de conversion d'énergie est de transférer la chaleur du sodium secondaire à un gaz (vapeur d'eau, azote,...) pour actionner un turbogénérateur et produire de l'électricité.

L'utilisation de **neutrons rapides** permet la réaction de **transmutation** c'est-à-dire une transformation par modification du noyau des actinides mineurs (produits au cours des réactions de fission qui ne constituent que 0,1 % du combustible utilisé mais représentent 90 % de la radiotoxicité potentielle à long terme des déchets après retraitement). La fission par neutrons rapides génère autant d'actinides mineurs qu'elle en consomme. Il suffit de réinjecter ceux qui restent dans le combustible retraité pour obtenir un bilan nul, alors qu'aujourd'hui les actinides mineurs sont extraits du combustible utilisé puis vitrifiés pour être conditionnés en déchets ultimes. De plus, aujourd'hui, en France beaucoup d'uranium appauvri issu de l'enrichissement est entreposé. Son stock représente 250 000 tonnes qui ne peuvent pas être utilisées dans les réacteurs du parc actuel de type REP. Par ailleurs, la France a fait le choix de traiter le combustible utilisé issu de ses centrales. Celui-ci est ainsi réutilisé pour fabriquer du combustible contenant du plutonium, appelé MOX (oxyde mixte d'uranium et de plutonium).

Le MOX n'est pas recyclé une seconde fois dans les REP. Il est, dans un premier temps, entreposé en piscine. Les neutrons rapides ont la propriété de pouvoir convertir l'uranium 238, un matériau dit « fertile », en plutonium 239, un matériau fissile. Comme l'uranium 238 est majoritaire dans la nature et que des stocks ont été constitués à partir du fonctionnement des réacteurs actuels, faire appel aux neutrons rapides dans les centrales permet donc une **utilisation optimale des ressources**. L'ensemble de l'uranium 238 pourra ainsi être transformé en Plutonium 239.

Ainsi l'intérêt d'utiliser des RNR est de permettre de consommer tout type d'uranium (uranium appauvri issu des procédés d'enrichissement et uranium de retraitement du combustible), de multirecycler le plutonium et de réduire la radiotoxicité, la durée de vie et le volume des déchets ultimes.

Dans le contexte de la génération IV, le réacteur innovant ASTRID intègre des améliorations sur l'optimisation des matières premières. Ce réacteur sera également en rupture technologique pour que son niveau de sûreté dépasse celui de tous les autres RNR qui ont pu exister jusqu'ici, comme, par exemple, Phénix ou Superphénix. La nature du caloporteur choisi est le sodium. Pour limiter les conséquences d'une mise en contact accidentelle de ce métal liquide avec l'eau, le remplacement du générateur de vapeur servant à produire de l'électricité par un circuit et une turbine fonctionnant à l'azote pressurisé est envisagé. Les risques d'incendie, liés à une fuite de sodium dans le bâtiment, seront notamment limités par le casematage ou l'inertage des locaux les plus exposés. Toutes les options techniques ne sont pas fixées. En effet, d'autres innovations sont en cours de développement comme la recherche sur l'instrumentation du sodium qui se fait au travers du **projet TECNA**.

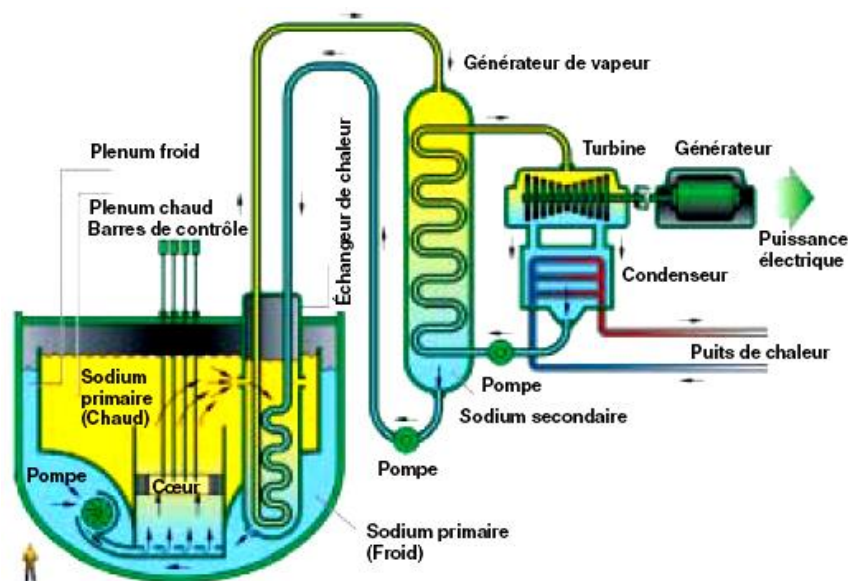


Figure 2 : Schéma d'un RNR-Na (10)

### 1.1.3 Le caloporteur sodium

#### Ses propriétés physico-chimiques

Pour l'utilisation en tant que caloporteur, le sodium possède des propriétés neutroniques et physiques intéressantes. Le sodium liquide possède, en effet, les propriétés attendues d'un caloporteur à savoir de bonnes propriétés de conductivité et de capacité thermiques, une faible densité, une faible nocivité et un faible coût. Le tableau 1 donne quelques-unes des grandeurs intéressantes du sodium en comparaison avec l'eau et le plomb.

	T (°C)	P (bar)	Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )	Cp* (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Viscosité dynamique (Pa.s)	Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Eau (11)	300	155	727	5460	0,09.10 <sup>-3</sup>	0,6
Sodium (12)	400	1	856	1278	0,28.10 <sup>-3</sup>	72
Plomb (13)	400	1	10508	147	2,25.10 <sup>-3</sup>	17

\*Cp la capacité calorifique massique

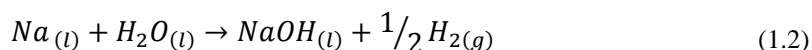
Tableau 1 : Propriétés physiques du sodium (12) en comparaison avec celles de l'eau (11) et du plomb (13)

A 1 atm (1,01325 bar), la température de fusion du sodium est de 97,8 °C et sa température d'ébullition est de 881,4 °C, ce qui signifie qu'il est liquide sur cette plage de température (entre 98 °C et 880 °C). La température du sodium à l'entrée du cœur est de l'ordre de 400 °C et de l'ordre de 550 °C en sortie. Le débit sodium dans le cœur est de l'ordre de 16 000 kg.s<sup>-1</sup> et sa vitesse est inférieure ou égale à 10 m.s<sup>-1</sup> (valeur de Superphénix).

Cependant, l'utilisation du sodium comme fluide caloporteur impose aussi des précautions particulières du fait de sa forte réactivité au contact de l'air et de l'eau. En effet, le sodium métallique est un très fort réducteur. Cette instabilité chimique se caractérise, notamment, par son inflammation spontanée au contact de l'air ou de l'oxygène à partir de 130 °C (feux sodium) :



Cette réactivité implique que tous les circuits soient sous atmosphère inerte d'argon ou éventuellement d'azote. De plus, la réactivité chimique du sodium au contact de l'eau provoque une réaction exothermique produisant de la soude et de l'hydrogène selon l'équation :



Cette réactivité nécessite la présence de circuits intermédiaires qui permettent d'éviter en cas de perte d'étanchéité tout risque de contact entre le sodium radioactif du circuit primaire et la vapeur d'eau sous pression. Au niveau des générateurs, des mesures de la teneur en hydrogène dans le sodium permettent de détecter une fuite éventuelle.

Son opacité est aussi un inconvénient car l'inspectabilité des réacteurs est plus difficile que dans les réacteurs à eau ou à gaz. Les méthodes optiques pour l'inspection des structures étant donc inefficaces, les techniques ultrasonores sont considérées comme très prometteuses.

Le fonctionnement normal du réacteur, les périodes de démarrage ou les incidents induisent la présence d'impuretés dans le sodium qui vont réagir soit entre elles, soit avec les matériaux présents dans le réacteur (matériaux de structure, gaines combustibles...). La teneur de certaines de ces impuretés doit pouvoir être contrôlée pour assurer le bon fonctionnement du réacteur. C'est pourquoi il est important de connaître et comprendre d'où viennent ces impuretés pour mettre au point des moyens de purification adaptés.

### ***Origine des impuretés***

Le sodium utilisé dans les réacteurs nucléaires est purifié. Les sources de pollution (au démarrage, en situation opérationnelle ou lors d'incidents) sont inévitables et de plusieurs natures. Les pollutions peuvent être des produits de fission (lors de la rupture de gaines) ou des produits d'activation, du carbone, de l'oxygène dissous, de l'hydrogène dissous, du tritium...

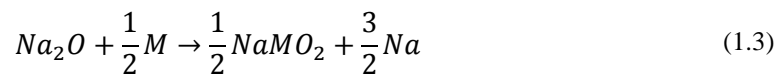
Dans le cadre de notre étude, l'impureté qui nous intéresse est l'oxygène.

La contamination se fait par des produits de corrosion introduits par l'activation des matériaux du cœur qui se dissolvent dans le réacteur (partie chaude) et se déposent dans les parties les plus froides de celui-ci. Les principaux radioéléments sont  $^{54}\text{Mn}$  et  $^{60}\text{Co}$ .

L'origine de ce dépôt de radioéléments provient de la dissolution des éléments de surface en acier qui composent les structures des réacteurs (comme les gaines en acier austénitique) et qui se trouvent en contact avec le sodium liquide, suivi de leur transfert dans le sodium. La force motrice de ce transfert de masse est due à la différence de solubilité des éléments dans le sodium chaud et dans le sodium froid.



Ce phénomène de corrosion généralisée des aciers austénitiques dans le sodium se fait en quatre étapes. Une première étape consiste en la dissolution des oxydes métalliques et des inclusions en surface. Au cours de la deuxième étape, la dissolution de la couche d'austénite et la diffusion des éléments les plus solubles (Ni, Mn...) de l'acier vers le sodium a lieu. Au cours de la troisième étape, une couche de ferrite se forme du fait de la dissolution préférentielle du nickel ; celui-ci étant plus soluble dans le sodium que le fer et le chrome. Pour des teneurs en oxygène plus importantes (supérieures à 3 ppm), le mécanisme de corrosion change. En effet, la dissolution s'accompagne de la formation de complexes par réactions chimiques. Ces réactions chimiques peuvent s'écrire :



dans laquelle M représente le fer ou le chrome.

La figure 3 illustre les travaux de Kolster (14) (15). La vitesse de corrosion dépend linéairement de la teneur en oxygène. La courbe présente deux parties distinctes, à faible teneur en oxygène et à forte teneur en oxygène.

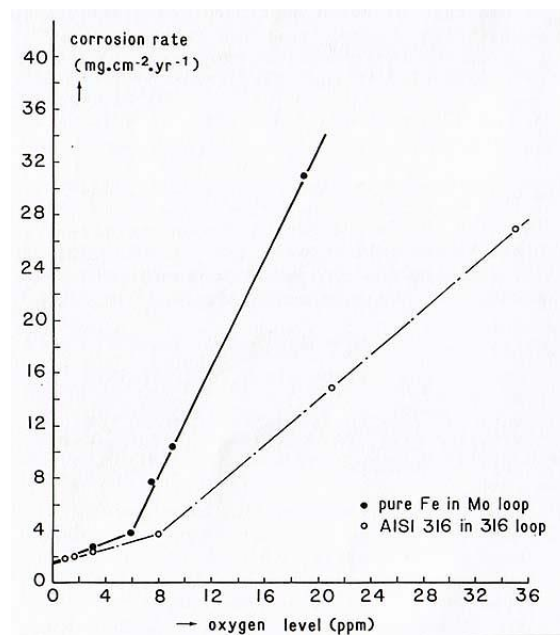


Figure 3 : Effet de l'oxygène sur la vitesse de corrosion d'un acier 316 dans une boucle sodium en acier (14) et sur du fer pur dans une boucle sodium en molybdène (15)

Pour les faibles teneurs en oxygène, les éléments métalliques de l'acier sont dissous dans le sodium selon leur solubilité (forte pour Mn, Ni, Cr et faible pour Mo, Co). Le relâchement du fer semble dépendre de la teneur en oxygène. La figure 4 représente la quantité de fer dans le sodium en fonction de l'activité de l'oxygène (16). Pour des

températures comprises entre 485 et 600°C, un plateau est observé pour de faibles activités en oxygène puis une augmentation linéaire apparaît pour de plus fortes activités.

Plusieurs codes de simulation dont le plus récent OSCAR-Na ont été développés pour estimer la quantité de produits de corrosion relâchés et redéposés, et donc la contamination. Ce code différencie le relâchement préférentiel (éléments solubles Mn, Ni...) de la corrosion généralisée qui est due au départ du fer (constituant majeur de l'acier), catalysé par l'oxygène (17). La vitesse de corrosion  $u_c$  est la vitesse de récession de la surface due à la corrosion de l'acier. L'équation de perte de masse utilisée dans le code OSCAR-Na (18) est donnée par :

$$u_c = u_{cor} \times \frac{k_e}{k_{Fe} + \beta_{Fe} \times u_{cor}} \left( 1 - \frac{C'_{Fe}}{C'^{eq}_{Fe}} \right) \quad (1.4)$$

avec  $u_{cor}$ , le terme de la corrosion généralisée :

$$u_{cor} = A_{cor} \times [O] \times e^{-E_{cor}/RT} \quad (1.5)$$

où  $[O]$  est la concentration de l'oxygène en ppm,  $A_{cor}$  est le facteur exprimant la vitesse et  $E_{cor}$  est l'énergie d'activation,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température et le flux massique est égal à  $\phi_{Fe} = K_{Fe}(C'^{eq}_{Fe} - C'_{Fe})$  où  $C'_{Fe}$  est la concentration du fer dans le sodium,  $C'^{eq}_{Fe} = \frac{C_{Fe}}{\beta_{Fe}}$  est la concentration d'équilibre du fer dans le sodium et  $K_{Fe}$  est le coefficient de transfert de masse effectif.

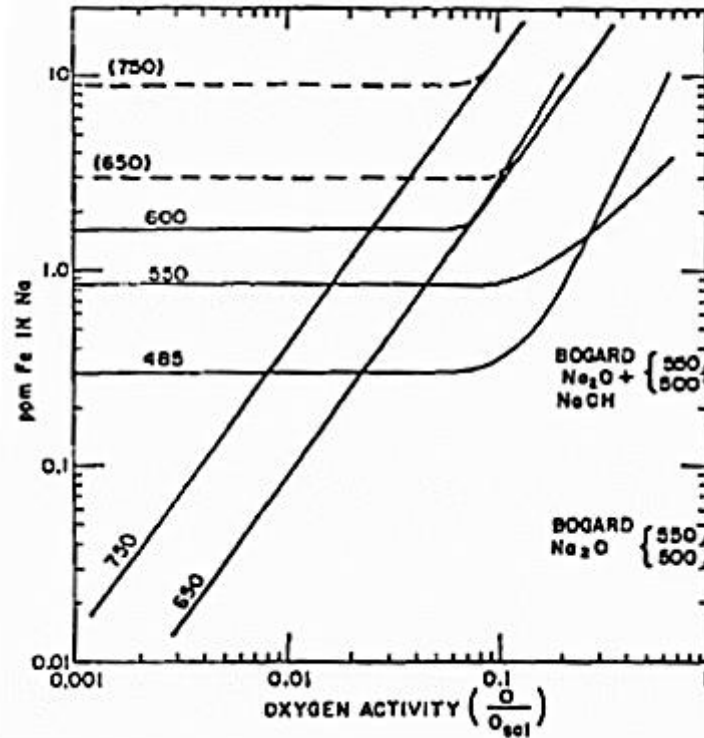


Figure 4 : Solubilité du fer dans le sodium en fonction de l'activité en oxygène (16)

Ainsi, lorsqu'il contient de l'oxygène dissous, le sodium devient corrosif vis-à-vis des aciers austénitiques et ferritiques. Pour limiter ces phénomènes, une purification continue est nécessaire.

### ***Moyens de purification utilisés***

Des dispositions ont été prises afin de réduire le phénomène de corrosion accentué par l'oxygène dissous dans le sodium comme l'approvisionnement en sodium purifié selon des spécifications précises, le nettoyage du circuit primaire, la mise en place d'une campagne de purification avant le démarrage, la limitation de l'entrée d'impuretés (oxygène, humidité...) et la surveillance continue de la qualité du sodium (19).

Actuellement, en réacteur, la purification du sodium se fait au moyen de pièges froids. Ces pièges froids, par précipitation sur des laines d'acier inoxydable de l'oxygène sous la forme  $\text{Na}_2\text{O}$  en baissant la température du sodium sous la température de saturation en oxygène, permettent de faire redescendre la teneur en oxygène dans le sodium. Ce procédé contrôle aussi la teneur en hydrogène par la formation de  $\text{NaH}$ .

Pouvoir mesurer précisément et spécifiquement l'activité de l'oxygène est donc important. La méthode actuelle pour mesurer la pureté du sodium, les indicateurs de bouchage, n'est pas spécifique à l'oxygène : la présence d'autres impuretés pouvant engendrer le bouchage ou conduire à une mesure erronée. L'alternative envisagée pour le contrôle de cette activité est l'utilisation de sondes potentiométriques à oxygène.

## ***1.2 Les sondes potentiométriques à oxygène***

### ***1.2.1 Principe de fonctionnement***

Le schéma d'une sonde est représenté sur la figure 5.

La sonde est constituée d'une membrane céramique conductrice par les ions oxydes (ES) séparant un système de référence dans lequel l'activité en oxygène est connue et le sodium liquide dans lequel l'activité en oxygène est à déterminer. Le système de référence peut être un mélange métal-oxyde métallique ou un gaz de composition connue.

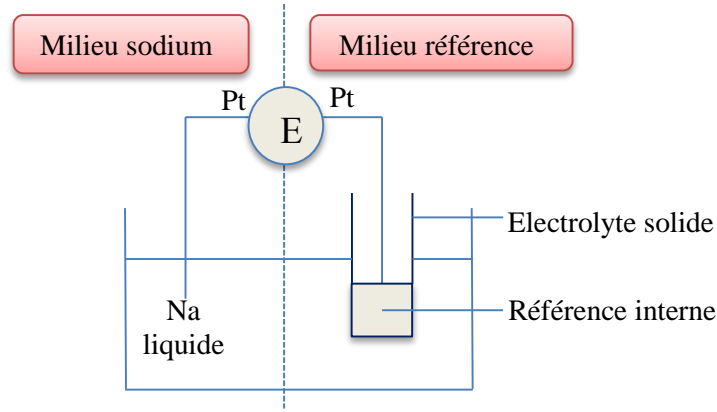


Figure 5 : Représentation schématique du fonctionnement d'une sonde potentiométrique

La sonde peut être schématisée selon la chaîne électrochimique suivante :



La f.e.m. peut être calculée en considérant que l'équilibre à chaque interface est établi.

- Interface  $\alpha$  :

$$\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Pt(I)}} = \tilde{\mu}_{e^-}^{((\text{Na}))} \quad (1.6)$$

$\tilde{\mu}$ , est le potentiel électrochimique d'équation :  $\tilde{\mu}_k = \mu_k + z_k F \varphi$  avec  $F$  la constante de Faraday ( $96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $\varphi$  le potentiel électrique,  $z_k$  la charge de l'espèce  $k$  et  $\mu_k$  le potentiel chimique qui est égal à  $\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln a_k$  avec  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8,315 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )  $T$  la température et  $a_k$  l'activité.

- Interface  $\beta$  :

La réaction d'équilibre à l'interface  $\beta$  s'écrit :



et conduit à la relation entre les potentiels électrochimiques :

$$\mu_{\text{O}}^{\text{Na}} + 2 \tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Na}} = \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}^{\text{ES}} \quad (1.8)$$

- Interface  $\chi$  :

L'équilibre électrochimique à l'interface est donné par :



Cet équilibre conduit à l'équation entre les potentiels électrochimiques :

$$\mu_{\text{O}}^{\text{ref}} + 2 \tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Pt(II)}} = \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}^{\text{ES}} \quad (1.10)$$

En combinant les équations 1.6, 1.8 et 1.10, on obtient :

$$\mu_O^{Na} + 2 \tilde{\mu}_{e^-}^{Pt(I)} = \tilde{\mu}_{O^{2-}}^{ES} = \mu_O^{réf} + 2 \tilde{\mu}_{e^-}^{Pt(II)} \quad (1.11)$$

Soit :

$$\mu_O^{Na} - 2 F \varphi_{Pt(I)} = \mu_O^{réf} - 2 F \varphi_{Pt(II)} \quad (1.12)$$

La f.e.m. de la sonde est égale à :  $E = \varphi_{Pt(I)} - \varphi_{Pt(II)}$

Soit :

$$E = \frac{\mu_O^{Na} - \mu_O^{réf}}{2F} \quad (1.13)$$

On obtient ainsi la loi de NERNST :

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{(O)Na}}{a_{(O)réf}} \quad (1.14)$$

Connaissant l'activité de l'oxygène dans le milieu référence et la différence de potentiel mesurée, il est possible de déterminer l'activité inconnue d'oxygène.

Des sondes avec pour électrolyte le matériau  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  ont été commercialisées dans les années 1970-1980.

### ***1.2.2 Historique des sondes à oxygène à base de thorine***

Le premier capteur a été suggéré dès 1959 par Horsley (Harwell Laboratory, UK) (20) (21).

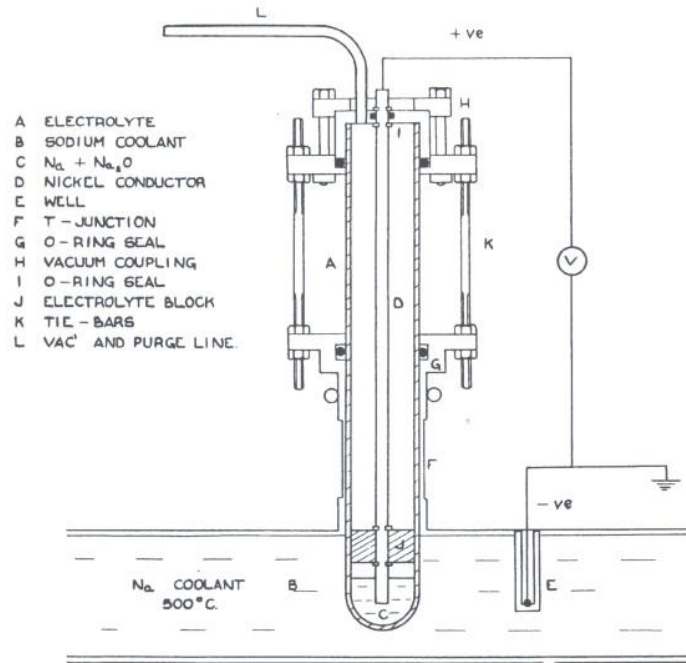


Figure 6 : Représentation schématique du premier capteur proposé par Horsley (20)

La figure 6 montre le schéma de la sonde proposée par Horsley. L'électrolyte A (matériaux possibles :  $\text{ZrO}_2$  stabilisé avec CaO et  $\text{ThO}_2$  dopé avec les oxydes de terres rares) est en forme d'un mince tube. Une petite quantité de sodium (C) est située au fond du tube. Le potentiel est transmis à un voltmètre à l'aide d'un fil en nickel (le nickel étant résistant à la corrosion par le sodium à  $500^\circ\text{C}$ ). L'évaporation du sodium au fond du tube est limitée par un bloc cylindrique de l'électrolyte (J) attaché au fil de nickel par des clips circulaires en nickel. Dans cette étude, Horsley décrit la sonde et montre qu'il est important de trouver un électrolyte compatible et d'y effectuer des tests afin de vérifier la tenue du tube. Celui-ci envisage même la possibilité d'introduire un double conteneur en cas de rupture du tube.

Ce type de sonde a subi de nombreuses améliorations par la suite. Les premières sondes ont été commercialisées en 1965 (22).

En 1969, Kolodney et al. (USA) (23) décrivent au travers du brevet d'invention n°3,481,855 de manière très générale l'appareil pour mesurer l'oxygène dans un métal liquide. La figure 7 montre le schéma de cet appareil.

L'invention envisage pour l'électrolyte une solution solide d'un oxyde métallique comme  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  et  $\text{CeO}_2$  et d'un oxyde métallique soluble comme CaO, SrO,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Concernant l'électrode de référence, elle peut être un métal et son oxyde (comme par exemple Cu/Cu<sub>2</sub>O) ou un gaz comme l'air. Dans ce dernier cas, l'électrolyte est recouvert d'une couche de métal comme le platine, l'argent ou l'or.

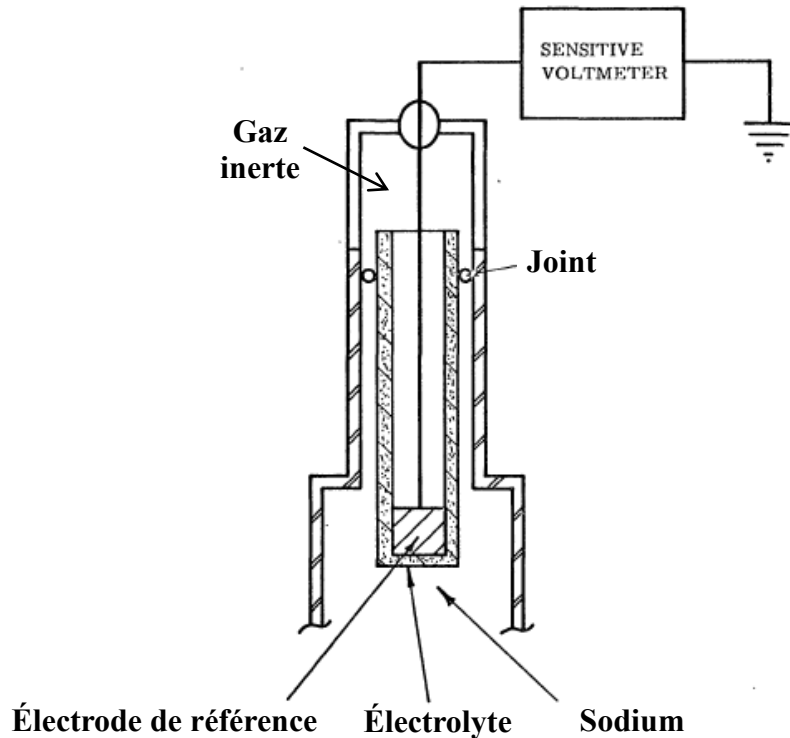


Figure 7 : Représentation schématique du capteur développé par Minushkin et Kolodney (24)

Ensuite, dans les années 1970-1980, d'autres laboratoires et centres de recherche ont étudié les capteurs pour le dosage de l'oxygène dans le sodium liquide pour le contrôle de la corrosion dans les circuits primaires et secondaires des réacteurs rapides. La liste ci-dessous présente les principaux développeurs de ces capteurs par ordre chronologique :

- Argonne National Laboratory et Westinghouse Electric Corporation, USA, 1974 (22) (25) (26) (27) (28) (3) (29)
- Interatom, Germany, 1975 avec J. Jung et al. (30)
- General Electric Company, USA, 1976 avec P. Roy et al. (31) (4) (32)
- Central Institute of Nuclear Research at the Academy of Sciences of the German Democratic Republic (CINR GDR) et Physics and Power Institute of the USSR (PPI USSR), 1981 avec Kh. Ul'mann et al. (33)
- Harwell, UK, 1983 avec G. R. Taylor et al. (5) (34) (35) (36) (37)
- Nuclear Research Institute, Czechoslovakia, 1984 avec D. Jakes et al. (38)
- Oxyfra, EDF-CEA, France, 1986 (6)
- KAI e.v./WIP im Forschungszentrum Rossendorf e.v., Germany, 1993 avec K. Künstler et al. et Laboratory of Neutron Physics, Russie (39)
- Indira Gandhi Centre for Atomic Research (IGCAR), Inde (40)

Les figures 8 et 9 représentent la forme des différents électrolytes et les assemblages utilisés pour ces sondes.

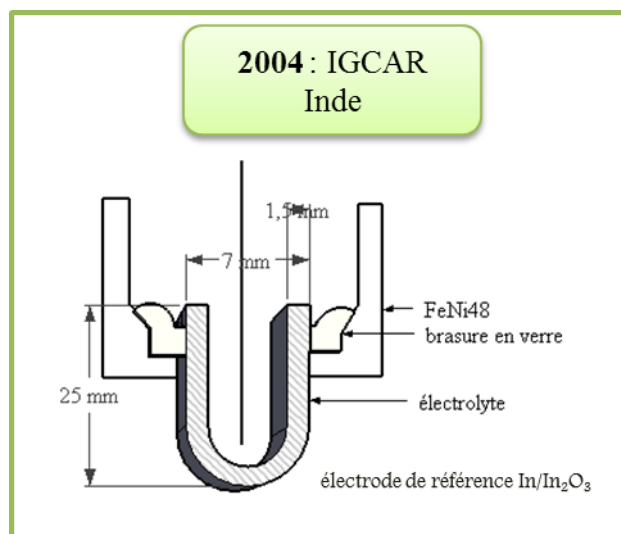


Figure 8 : Représentation schématique de la sonde IGCAR (Indira Gandhi Centre for Atomic Research)

La géométrie choisie (pastille, tube ou doigt de gant) conditionne le procédé d'élaboration des céramiques.

Les sondes citées précédemment ont été utilisées dans du sodium statique (pots de corrosion) ou dans des boucles en laboratoire ou en réacteur. Certaines d'entre elles ont montré des dysfonctionnements. Le tableau 2 regroupe les principales causes de mauvais fonctionnement de ces sondes.



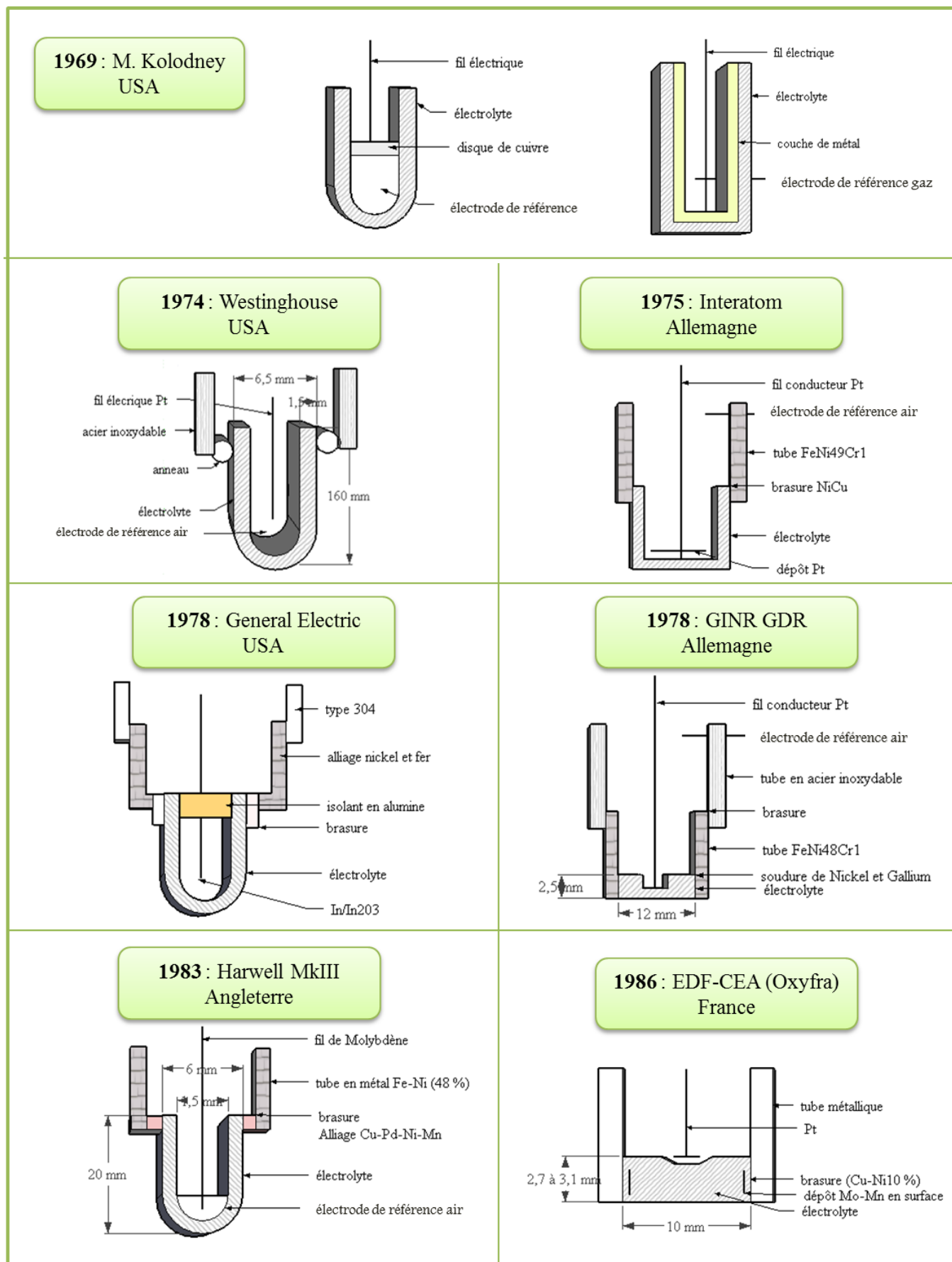


Figure 9 : Représentation schématique du design des sondes de 1969 à 1986

Sondes	Electrolyte	réf	Causes de mauvais fonctionnement des sondes
<b>Westinghouse</b> 1974	Tube de Th- 7,5 % mass. Y	air	<p>✓ <b>Electrolyte</b></p> <p>1) forte sensibilité aux chocs thermiques et mécaniques (25) (fragilité du long tube en céramique notamment pendant les arrêts et les redémarrages (26)) (41)</p> <p>2) des impuretés et des 2<sup>ndes</sup> phases dans le tube constituant le matériau électrolyte (3)</p> <p>3) quelques attaques aux joints de grains constatées (à 800°C et 6000 ppm d'oxygène pendant 100 heures) (28) (3)</p> <p>✓ <b>incertitude dans l'exactitude et la stabilité de la calibration des sondes</b> (25)</p>
<b>Interatom</b> 1975	Creuset en thorine yttriée (7,5 % mass.)	air	<p>✓ <b>Brasure</b></p> <p>sensibilité de la connexion entre la céramique et le métal aux chocs thermiques (30)</p> <p>✓ <b>Electrolyte</b></p> <p>signes de corrosion détectés dans le matériau céramique au bout de 2000 heures de fonctionnement à une température supérieure à 500°C dans le sodium saturé en oxygène (30)</p>
<b>General Electric Company</b> 1978	Doigt de gant ThO <sub>2</sub> avec 7 à 8 % mass. Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<p>✓ <b>Quelques dérives apparaissent au bout de 6 semaines</b></p> <p>✓ <b>Electrolyte</b></p> <p>1) petites fissures longitudinales du matériau céramique observées (4)</p> <p>2) meilleure résistance aux chocs thermiques pour l'électrolyte sous forme de doigt de gant complètement immergé dans le sodium (31)</p>
<b>CINR GDR et PPI USSR,</b> 1981	Pastilles Th <sub>0,8</sub> Y <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub>	Air	<p>✓ <b>Electrolyte et brasure</b></p> <p>microfissures dans la céramique ou dans la zone de brasage dues aux chocs thermiques et mécaniques (33)</p>
<b>Harwell</b> 1983	Tube de thorine yttriée (7,5 % mass.)	Sn/SnO <sub>2</sub> ou In/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<p>✓ <b>Electrolyte</b></p> <p>attaque du sodium aux joints de grains de la céramique proportionnellement à la concentration d'oxygène dans le sodium, à la température et à la durée d'exposition (5) (35)</p> <p>✓ <b>Brasure</b></p> <p>pénétration du sodium dans la zone de brasage, provoquant une baisse de la force électromotrice (35)</p>
<b>Nuclear Research Institute</b> 1984	Creuset en thorine yttriée (10- 12 % mol.)	Sn/SnO <sub>2</sub> ou In/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<p>✓ <b>Electrolyte</b></p> <p>corrosion apparaît au bout de 1400 heures (20 µm en surface) et après 3300 heures, une couche de corrosion est formée (nouvelles phases Na<sub>2</sub>ThO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>ThSiO<sub>5</sub> et occasionnellement Na<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) (38)</p> <p>✓ <b>Brasure</b></p> <p>pénétration du sodium au travers de la brasure en verre (dissolution) avec des petites fissures observées (38)</p>
<b>Oxyfra</b> 1986	Disque de thorine yttriée (7,5 % en poids)	Air	<p>✓ <b>Electrolyte</b></p> <p>1) corrosion de la thorine yttrée par le sodium peut-être due à une pollution superficielle des disques par de l'aluminium qui conduit à une pénétration du sodium vers la référence air</p> <p>2) fissuration de la céramique liée à une cause mécanique (dilatation différentielle des matériaux au cours des cyclages thermiques en fabrication ou en essais) (6)</p> <p>✓ <b>Brasure</b></p> <p>pénétration du sodium à interface thorine yttrée / brasure évitée grâce à un dépôt d'alliage nickel/phosphore (6)</p>

Tableau 2 : Les différents types de sondes commercialisées et leurs caractéristiques

Ce tableau met en évidence la nécessité d'avoir un électrolyte de bonne qualité pour le bon fonctionnement de la sonde. Celle-ci doit, en effet, présenter une bonne robustesse, fiabilité, stabilité dans le temps, précision et un temps de réponse faible.

### ***1.3 L'électrolyte solide***

Ces matériaux oxyde sont depuis une quarantaine d'années étudiés, notamment, pour le développement des piles à combustible. Les électrolytes solides sont généralement composés d'un réseau hôte ( $\text{ThO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ...) dopé par l'introduction d'un cation de valence différente ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ...). L'élaboration d'oxydes mixtes est aussi utilisée dans le cadre du combustible nucléaire.

#### ***1.3.1 Caractéristiques que doit remplir l'électrolyte***

L'électrolyte solide doit posséder plusieurs caractéristiques. Tout d'abord, il doit être compatible chimiquement avec le sodium liquide. C'est le cas du dioxyde de thorium. Celui-ci doit être le plus dense possible afin d'éviter toute fragilisation par infiltration du sodium liquide. Pour l'utilisation en tant qu'électrolyte solide pour sonde potentiométrique, il doit être un conducteur purement ionique dans les conditions de l'application (température du sodium entre 300 et 600°C et une teneur en oxygène inférieure à 3 ppm). Il doit aussi présenter une bonne homogénéité chimique. Ces trois critères sont essentiels pour garantir un bon fonctionnement de la sonde et une durée de vie suffisante. Par ailleurs, de bonnes propriétés thermomécaniques sont également recherchées. Les propriétés mécaniques ne font pas l'objet d'études particulières (test de dureté,...) dans le cadre de cette thèse.

#### ***1.3.2 Justification du choix du matériau simulant***

La zircone ( $\text{ZrO}_2$ ), oxyde largement utilisé en particulier pour les sondes potentiométriques présente une évolution cristallographique en fonction de la température (42). En effet, la zircone monoclinique devient quadratique à partir de 1100°C (sous pression atmosphérique). Au-dessus de 2350°C, une structure cubique (type  $\text{CaF}_2$ ) est formée. Afin de stabiliser la structure cubique, la zircone est dopée avec des oxydes dont la valence du cation est plus faible (comme  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ...) afin de créer des lacunes anioniques et des interstitiels cationiques dans le réseau pour former une solution solide. Pour des quantités de dopants importantes (à partir de 8 % mol. d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), il est possible de stabiliser la forme

cubique seule. Pour des quantités moindres (teneur minimale de 3 à 4 % mol. d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), un mélange de phases cubique et quadratique est formé. Ce comportement est aussi observé avec l'hafnie ( $\text{HfO}_2$ ) qui cristallise sous trois phases : monoclinique, quadratique et cubique comme indiqué à la figure 10.

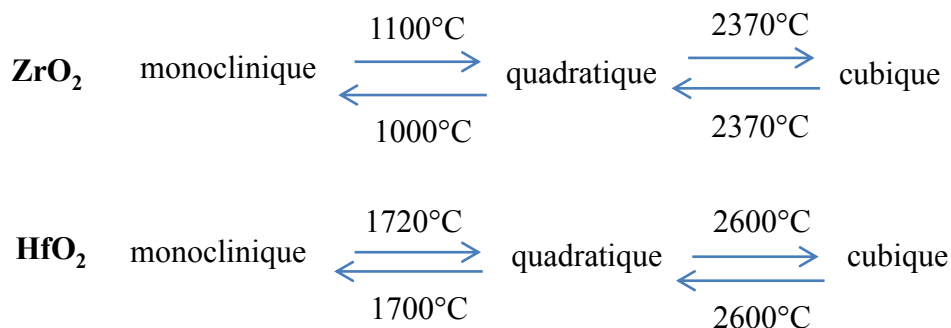


Figure 10 : Evolution des structures cristallographiques de  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{HfO}_2$

Ce n'est pas le cas de la structure  $\text{ThO}_2$  qui présente une structure fluorine dès la température ambiante et jusqu'à son point de fusion ( $T_f(\text{ThO}_2) = 3205^\circ\text{C}$ ) et qui autorise un dopage faible. Ainsi, afin de pouvoir insérer une faible quantité de dopant et donc pour simuler le comportement de  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  a été choisi car lui aussi ne présente qu'une seule structure de type fluorine jusqu'à  $2600^\circ\text{C}$ . Le cérium peut présenter deux degrés d'oxydation :  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$ . Il possède une configuration électronique ( $[\text{Xe}] 4f1 5d1 6s2$ ) qui favorise sa stabilisation au degré d'oxydation IV à l'état solide. Quant au thorium dont la configuration électronique est ( $[\text{Rn}] 6d2 7s2$ ), il ne présente qu'un seul degré d'oxydation stable (IV) sous forme d'oxyde.

La structure fluorine est représentée à la figure 11. Au sein de cette structure Cubique Faces Centrées de type  $\text{CaF}_2$ , les cations sont positionnés sur des sites équivalents aux sommets et aux centres des faces de la maille. Pour les atomes d'oxygène, ils sont au centre des sites octaédriques.

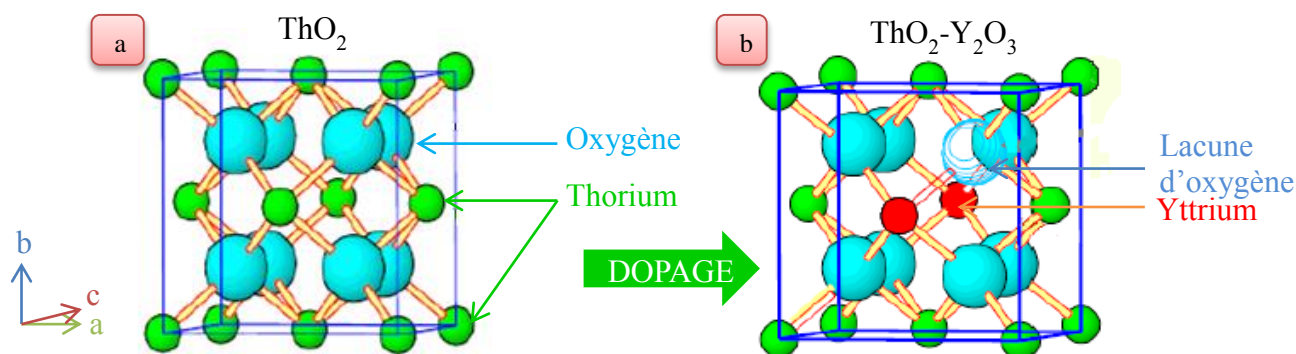


Figure 11 : Représentation des structures cristallographiques de  $\text{ThO}_2$  (a) et  $\text{ThO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  (b)

L'oxyde utilisé pour le dopage est le sesquioxyde d'yttrium  $Y_2O_3$ , largement employé pour le dopage de  $ZrO_2$ . Cet oxyde, à haut point de fusion ( $2450^\circ C$ ) possède une grande stabilité chimique et ne présente qu'une seule structure cubique de type  $Tl_2O_3$  (groupe d'espace  $Ia\bar{3}$ ) jusqu'à  $2200^\circ C$ . Cette structure dérive de la structure fluorine  $MO_2$  (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ) où un quart des anions sont manquants et les lacunes anioniques se répartissent suivant les directions  $[111]$  comme représenté à la figure 12. Les cations  $Y^{3+}$  sont, dans la structure cubique, coordonnés à six atomes d'oxygène.

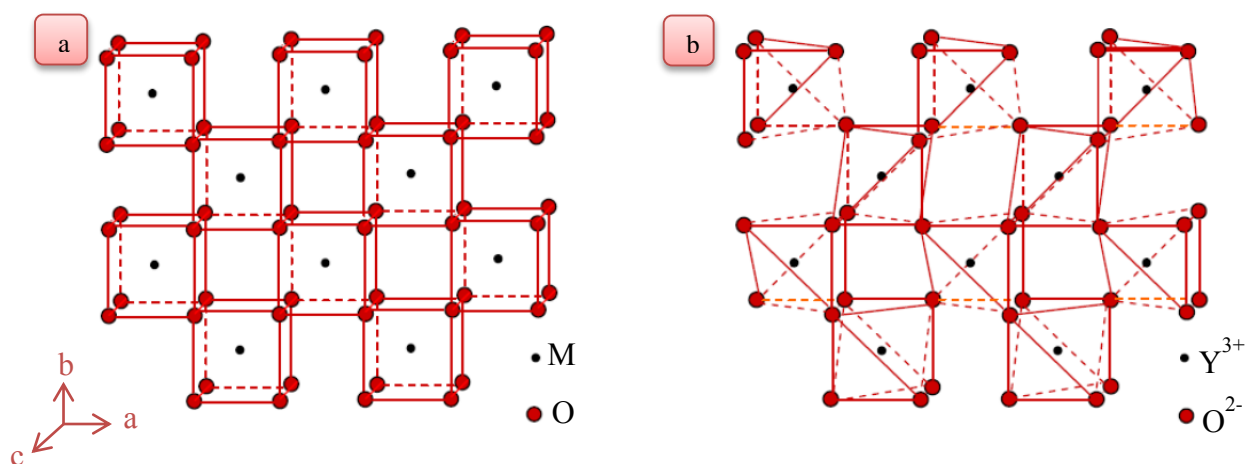


Figure 12 : Présentation de la structure fluorine  $MO_2$  (a) et de la structure cubique  $Y_2O_3$  (b) (43)

Pour les oxydes mixtes de formule  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  et  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ , les matériaux préparés ne sont pas nécessairement monophasés ; ils peuvent, en effet, être composés de plusieurs phases. Ceci est influencé par des facteurs comme la capacité d'une structure à incorporer un cation de charge et de rayon ionique différent ou comme les conditions de préparation (méthode de synthèse, nature du traitement thermique..). Les rayons ioniques des éléments étudiés sont donnés dans le tableau 3.

Eléments	$Th^{4+}$	$Ce^{4+}$	$Y^{3+}$
Rayon ionique (Å)	1,050	0,970	1,019

Tableau 3 : Rayons ioniques des éléments étudiés pour des nombres de coordination de 8 (44)

La structure fluorine des oxydes  $ThO_2$  et  $CeO_2$  peut accueillir une quantité importante de cations trivalents (jusqu'à 50 % molaire) (45). L'étude menée par Subbarao (46) montre que la solution solide  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  de type fluorine est formée à  $1400^\circ C$  avec 20 à 25 % mol. d' $YO_{1.5}$  et à  $2200^\circ C$  pour 45 à 50 % mol. d' $YO_{1.5}$ . Hund et Mezger (47) trouvent que 22 à 30 % mol. d' $YO_{1.5}$  sont solubles dans  $ThO_2$  à  $1200^\circ C$ . D'après Sibieude et Foex (48), la

solubilité d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  dans  $\text{ThO}_2$  est de 15 % mol. à  $1400^\circ\text{C}$  et de 40 % mol. à  $2200^\circ\text{C}$ . Le diagramme de phases de  $\text{ThO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  qui est présenté à la figure 13 confirme les ordres de grandeurs des pourcentages donnés précédemment.

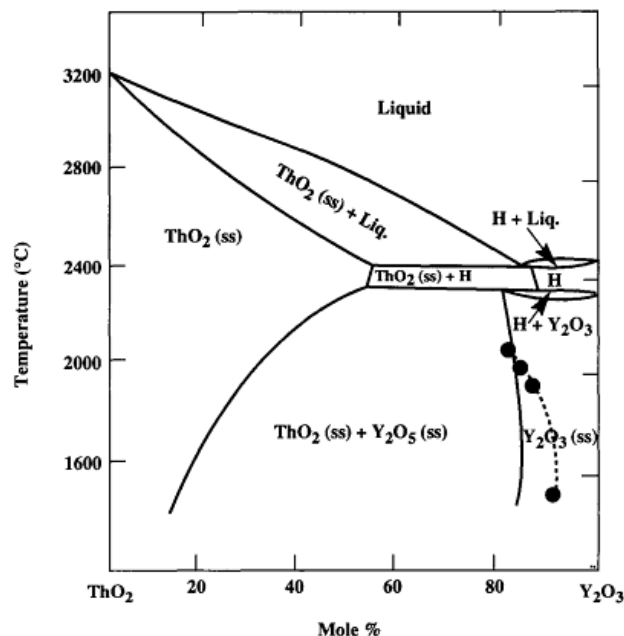
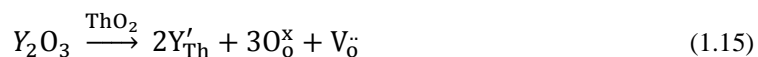


Figure 13 : Représentation du diagramme de phases  $\text{ThO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  (49)

### 1.3.3 Mécanisme de conduction dans les oxydes mixtes

L'incorporation de cations trivalents au sein de la structure fluorine est associée à la création de lacunes en oxygène (à l'origine de la conduction anionique) afin de garantir la compensation de charges dans le solide selon l'équation suivante (Notation de Kröger-Vink) :



pour le système  $\text{ThO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  dont la maille cristallographique est représentée à la figure 11.

Dans les oxydes ainsi formés, la substitution d'un atome d'oxygène et du cation  $\text{Th}^{4+}$  par une lacune et par un élément trivalent  $\text{Y}^{3+}$  est réalisée aléatoirement, conduisant ainsi à la formation de solutions solides sous-stœchiométriques en oxygène. Tant que cette substitution demeure aléatoire, il n'y a pas de modification structurale ce qui indique que la seule différence observée par DRX (Diffraction des Rayons X) est un décalage des pics vers des plus faibles valeurs de  $2\theta$  lorsque la taille de la maille augmente.

La concentration des lacunes dans la maille anionique peut être calculée à partir de la concentration des ions Y dans la maille cationique selon

$$[V_{\text{O}}] = \frac{1}{2} [Y'_{\text{Th}}] \quad (1.16)$$

La concentration en lacunes d'oxygène dans  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  augmente avec le taux de dopant.

Ainsi, la conduction ionique dans ces matériaux nécessite la présence de lacunes qui sont introduites par dopage. Cette conduction est assurée par un seul type d'ion ( $\text{O}^{2-}$ ).

Pour le fonctionnement du capteur, la conduction électrique totale peut être très faible. La conduction électrique est la somme des contributions électronique et ionique. Le dopage intervient afin de négliger la conduction électronique en créant des lacunes d'oxygène responsables d'une forte augmentation de la conduction ionique. Celle-ci peut donc être faible. La figure 14 montre l'évolution de la conductivité ionique en fonction du pourcentage de lacunes ioniques. Ainsi, pour l'utilisation en tant que capteur, l'introduction de faibles quantités de dopant peut suffire. C'est pourquoi dans le cadre de cette étude, on a choisi d'élaborer des matériaux avec des taux de dopant compris entre 0,5 et 15 % mol. d' $\text{YO}_{1,5}$ .

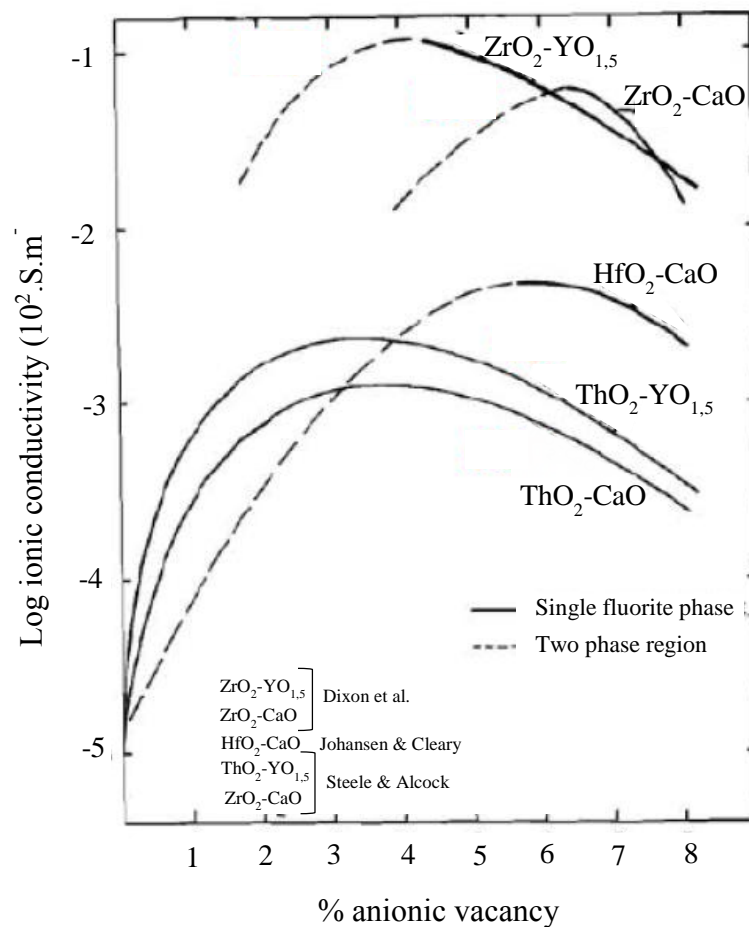
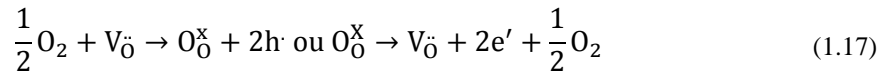


Figure 14 : Evolution de la conductivité ionique en fonction du pourcentage de lacunes pour CDT, la thorine calciée, pour YDT, la thorine yttrée, pour CSZ, la zirconne calciée et pour YSZ, la zirconne yttrée (50)

Des défauts électroniques (formation de trous d'électrons) peuvent être présents en raison de l'équilibre de l'oxyde avec le milieu extérieur. Avec un dopage suffisant, la conductivité ionique peut être considérée comme constante. Le nombre de défauts électroniques dépend de la pression partielle d'oxygène auquel le matériau est soumis à une température donnée, selon l'équilibre électrochimique suivant :



avec  $O_O^x$ , un ion oxyde sur son site originel ;  $e'$ , un électron ;  $h \cdot$ , un trou et  $V_{\bar{O}}$ , une lacune d'oxygène. Ainsi la variation de la conductivité avec la pression d'oxygène est représentée sur la figure 15 avec  $\sigma_n$ , la conduction électronique par électrons ;  $\sigma_p$ , la conduction électronique par trous et  $\sigma_i$ , la conduction ionique.

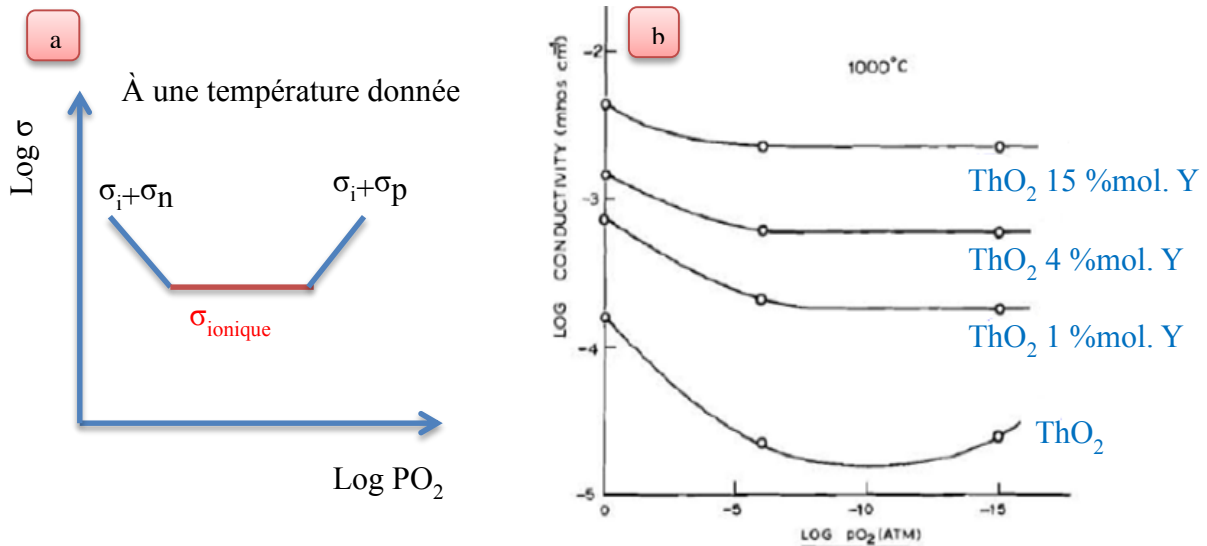


Figure 15 : Schéma général de la variation de la conductivité avec la pression d'oxygène (a) et schéma appliqué à la thorine (b) (50)

Le domaine dans lequel la conduction ionique est prédominante est appelé domaine électrolytique. Ce domaine est plus important lorsque la thorine est dopée.

La représentation de la variation de la pression d'oxygène pour laquelle le nombre de transport électronique est égal à 1 % en fonction de la température donne le diagramme de Patterson (figure 16) sur lequel le domaine électrolytique peut être déterminé pour CSZ, la zircone calciée et YDT, la thorine yttrée. Ainsi, pour ces deux électrolytes, il est possible à toute température de déterminer un domaine de pression d'oxygène dans lequel le transport ionique est supérieur à 0,99. La figure 16b montre les zones de température et de pression



correspondantes à l'oxygène dissous dans l'acier liquide (en noir) et dans le sodium liquide (en rouge). La zircone stabilisée est en dehors de ce domaine dans l'acier ou le sodium liquide alors que la thorine dopée peut être considérée comme un conducteur ionique pur pour le contrôle de l'oxygène dissous dans le sodium liquide.

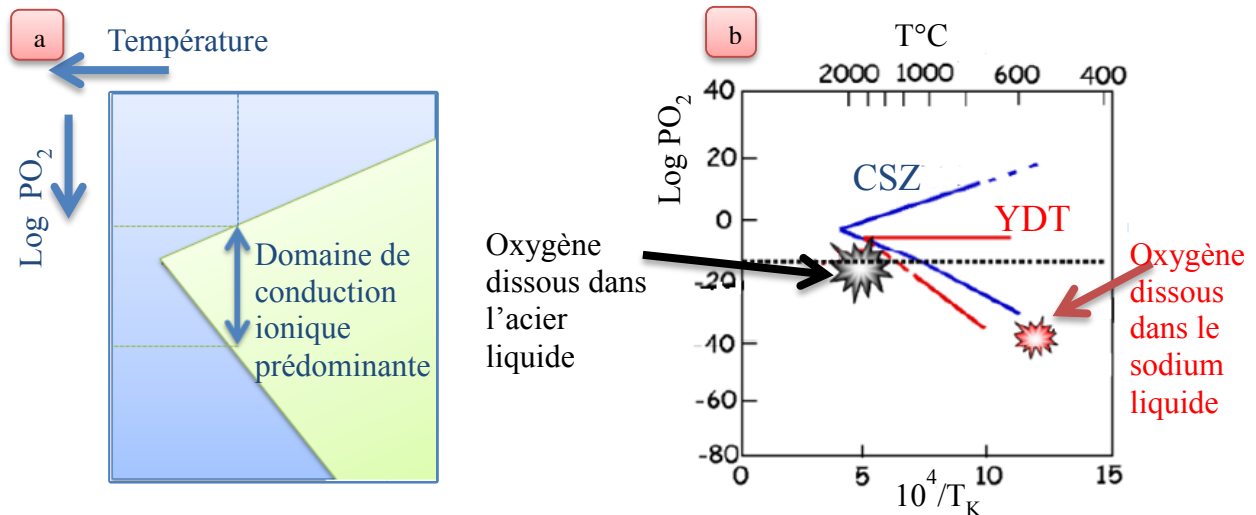


Figure 16 : Schéma général de la variation de la pression d'oxygène pour laquelle le nombre de transport électronique est de 1 % en fonction de la température (a) et schéma appliqué à la thorine yttrée (YDT) et à la zircone calciée (CSZ) (b) (2)

### 1.4 Procédé d'élaboration

En général, le procédé d'élaboration d'un matériau céramique comporte trois étapes :

- synthèse : obtention de la poudre constitutive du matériau
- procédé de mise en forme : consolidation sous forme désirée
- processus de frittage : densification par traitement thermique

Le tableau 4 répertorie les modes d'élaboration des céramiques utilisés pour les sondes en thorine yttrée présentées dans le paragraphe 2.1.2.

	Synthèse	Calcination	Pressage	Frittage
Westinghouse 1974 (28) (3) EDF-CEA 1980 (51)	<b>Mélange de poudres :</b> avec broyage  <b>Co-précipitation oxalique :</b> dans une cuve de précipitation sous agitateur à pales avec solution d'acide oxalique, une solution mixte de nitrate Th et Y est amenée à l'aide d'une pompe doseuse (agitation 1h30)	600°C pendant 16 h (montée 200°C.h <sup>-1</sup> ) 950°C pendant 3 h (montée 75°C.h <sup>-1</sup> ) sous air avec un refroidissement libre (surface spécifique de la poudre 4,7 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) Homogénéisation de la poudre soit par mélange à sec soit par cobroyage dans l'éthanol	Pressage isostatique  Presse hydraulique (P=200 MPa)	De 1800°C à 2000°C  1700°C sous atmosphère d'hydrogène (3 % vol d'H <sub>2</sub> O) avec un maintien de 5h ou 35h (montée 100°C.h <sup>-1</sup> ) et refroidissement libre Eventuellement recuit de 30h à 1700°C (hydrogène) ou 3h à 1000°C (air)
EDF-CEA Sonde oxyfra 1986 (6)	<b>Co-précipitation oxalique</b> 1 <sup>er</sup> lot : après calcination, homogénéisation à sec pendant 30 min dans un mélangeur 2 <sup>ème</sup> lot : brassage énergétique de la solution contenue dans la cuve de précipitation à l'aide d'une turbine à 2900 tours.min <sup>-1</sup> (suppression de la phase d'homogénéisation), tamisage (maille 0,16 mm)	950°C pendant 3 h sous air (surface spécifique de la poudre d'environ 5 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Pressage isostatique (100 MPa) : comprimés concassés dans mortier, éclats passés dans tamis (0,315 mm) et enduits de 2 % en poids de stéarate de zinc dans mélangeur Pressage hydraulique (outillage acier trempé) à 300 MPa avec poinçons adaptés pour obtenir chanfrein sur le bord du disque et empreinte centrale de diamètre 4 mm	1 <sup>er</sup> lot : 1700°C-30 h (2 à 3 µm) 2 <sup>ème</sup> lot : 1720°C- 4 h (5 à 6 µm) sous hydrogène humide (3 % eau) avec une montée et descente de 2 à 4°C.min <sup>-1</sup>
Harwell 1983 (34)	<b>Co-précipitation oxalique :</b> nitrate de Th et Y dissous dans eau et précipitation avec acide nitrique en excès, filtration et séchage	1200°C Taille des cristallites < 1 µm Broyage pour casser les aggrégats	Pressage isostatique d'environ 200 MPa dans un tube en PVC, paraffine ajoutée et enlevée par une distillation sous vide et par le frittage Pressage à sec	1900-2000°C sous argon (4 % d'hydrogène)
Nuclear Research Institute 1984 (38)	<b>Co-précipitation oxalique :</b> Nitrates de thorium et d'yttrium dissous dans acide azotique et sont co-précipités à pH 1,6-1,7 par de l'oxalate d'ammonium, filtration et séchage	1190°C pendant 2 h		1900°C sous argon/hydrogène (400 K.h <sup>-1</sup> jusqu'à 1200°C puis 200 K.h <sup>-1</sup> )
IGCAR 2004 (40)	<b>Méthode sol-gel :</b> mélange combustible et nitrates, évaporation à 90- 95°C (formation d'un gel), séchage à 140-150°C, combustion sous température (environ 20-30°C) taille des cristallites 15 nm	700°C pendant 2 h sous air	Pressage isostatique à froid	1500°C-2h (densité > 99 %)

Tableau 4 : Modes d'élaboration des électrolytes des différentes sondes décrites au paragraphe 1.2.2

Les différentes méthodes de préparation des céramiques sont généralement réparties en deux grandes voies : la voie sèche (mélange des poudres) et la voie humide.

La première méthode consiste à utiliser des poudres d'oxydes commerciaux, à les mélanger, les compacter et enfin les fritter à haute température. Le but de ce traitement thermique est de densifier la céramique mais aussi de répartir le dopant dans la matrice par diffusion à l'état solide. Pour l'application en tant qu'électrolyte résistant au sodium, des céramiques denses sont nécessaires. Par cette méthode conventionnelle de mélange des oxydes, il est difficile d'obtenir des échantillons de cérine ou thiorine dopée denses à des températures de frittage inférieures à 1650°C.

Des voies humides de sol-gel ou de co-précipitation peuvent permettre de réduire cette température. Pour la sonde IGCAR, la méthode sol-gel permet d'obtenir un réseau d'oxydes à température modérée par polymérisation de précurseurs en solution. Lorsque ces précurseurs sont mis en solution, l'hydrolyse intervient puis la condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système.

Comme on peut le voir dans le tableau, la principale technique utilisée est la co-précipitation oxalique. Dans le cadre de notre étude, c'est cette technique qui a été choisie car, simple à mettre en œuvre, elle permet de former un cristal mixte où l'homogénéité entre les deux métaux est assurée au niveau moléculaire. Cette méthode a été appliquée à la cérine dopée puis à la thiorine dopée. Elle est décrite de façon plus détaillée dans le chapitre 3. Les températures de frittage détaillées dans le tableau sont relativement élevées pour les synthèses par co-précipitation oxalique. L'un des enjeux est donc d'arriver à abaisser cette température comme cela a été fait pour la méthode sol-gel où un frittage à 1500°C a permis d'obtenir les caractéristiques recherchées.

# Chapitre 2

---

## *Méthodes expérimentales*

### *Sommaire*

<b>2.1</b>	<b>Synthèse des poudres.....</b>	<b>40</b>
<b>2.2</b>	<b>Mise en forme des poudres .....</b>	<b>41</b>
<b>2.3</b>	<b>Frittage des céramiques .....</b>	<b>42</b>
<b>2.4</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>44</b>
<b>2.5</b>	<b>Propriétés cristallographiques .....</b>	<b>45</b>
<b>2.6</b>	<b>Surface spécifique des poudres.....</b>	<b>46</b>
<b>2.7</b>	<b>Microstructure des poudres et pastilles.....</b>	<b>46</b>
<b>2.8</b>	<b>Densités à cru, fritté et théorique des pastilles.....</b>	<b>47</b>
<b>2.9</b>	<b>Caractérisation électrique : la spectroscopie d'impédance .....</b>	<b>48</b>
2.9.1	Principe .....	49
2.9.2	Interprétation et déconvolution des diagrammes d'impédance .....	50
2.9.3	Appareils de mesure et dispositifs expérimentaux .....	53
2.9.4	Mise au point du protocole de mesure.....	55

## 2.1 Synthèse des poudres

La synthèse de la poudre constitutive du matériau comprend le mélange des réactifs, le séchage, le broyage et la calcination c'est-à-dire toutes les étapes jusqu'à l'obtention de la poudre de composition désirée. Cette phase est très importante et influence les étapes suivantes ainsi que le produit final obtenu.

La technique employée pour le mélange des réactifs est la méthode par co-précipitation oxalique. Les oxalates présentent des produits de solubilité très faibles :  $5,90.10^{-30}$  pour l'oxalate de cérium (52) et  $5,34.10^{-29}$  pour l'oxalate d'yttrium (53) à force ionique nulle. Quant à l'oxalate de thorium, son produit de solubilité est de l'ordre de  $10^{-25}$  (54) à force ionique nulle.

Les produits utilisés pour l'élaboration sont reportés dans le tableau 5.

Produits	Fournisseur	Pureté (% mol.)
nitrate de cérium IV en solution $Ce^{4+} + 4NO_3^-$	Alfa Aesar	
nitrate d'yttrium solide $Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$	Sigma Aldrich	99,9
acide oxalique dihydraté $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	Merck	$\geq 99,5$ (Suprapur)
nitrate de thorium $Th(NO_3)_4 \cdot 4-5H_2O$	Sigma Aldrich	$> 99$

Tableau 5 : Produits utilisés pour l'élaboration

### Séchage

L'oxalate précipité est séparé par centrifugation. Il est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau déminéralisée afin d'éliminer tous les sous-produits de réaction ( $NO_3^-$ ,...). Ensuite, il est lavé à l'éthanol afin de bien le sécher et placé dans une étuve à 90°C.

### Calcination

L'étape de calcination se fait sous air dans des fours à moufle Nabertherm LT15, 14/11/P300 et HTC08/16. Avant et après cette phase, la poudre est grossièrement désagglomérée à l'aide d'un mortier et d'un pilon.

L'étude de la calcination se fait au moyen d'une balance d'analyse thermogravimétrique. Au cours de la thèse, les appareils Mettler Toledo TGA/SDTA 851 et Setaram Instrumentation ont été utilisés. L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à chauffer un échantillon de manière progressive dans un four et à enregistrer sa perte de masse en fonction de l'élévation de température. L'échantillon soumis à ce traitement thermique subit des modifications (comme par exemple une modification de structure). Cette analyse a été couplée à un chromatographe en phase gazeuse (CPG) de marque Agilent G2891A pour l'élaboration de la cérine. Deux colonnes capillaires distinctes sont utilisées. La première fonctionnant avec de l'argon à 80°C permet de détecter l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le monoxyde de carbone et le méthane. La deuxième colonne a pour gaz vecteur l'hélium qui permet de détecter le dioxyde de carbone. Les limites de détection de l'appareil sont de 10 ppm pour O<sub>2</sub> et 20-30 ppm pour CO et CO<sub>2</sub>. La précision des mesures est donnée à  $\pm 1$  ppm ou  $\pm 5$  % de la mesure.

## 2.2 Mise en forme des poudres

Les poudres ont été mises en forme par pressage uniaxial. Cette étape est expliquée dans ce paragraphe.

Le pressage uniaxial permet d'appliquer une pression sur un moule constitué de deux pistons et d'une matrice. La pression est exercée dans une seule direction (pressage dit à *action simple*) ou dans deux directions opposées (pressage dit à *double action*). Dans le cadre de l'étude, le pressage est à action simple. Le principe du pressage uniaxial est schématisé sur la figure 17. Ce type de dispositif permet l'élaboration de pastilles généralement de quelques millimètres d'épaisseur.

Dans notre étude, pour la préparation d'un comprimé par pressage uniaxial à l'aide d'une presse de référence EUROLABO-15011 (Specac), environ 300 mg de poudre sont utilisés. La poudre qui a été préalablement désagglomérée au pilon et au mortier après calcination est placée dans un moule de 5, 6 ou 8 mm de diamètre. Elle est ensuite compactée par le biais d'un pressage à action simple. La pression appliquée varie entre 100 et 500 MPa selon les essais réalisés. Pour le pressage des échantillons, les parois de la matrice ont été lubrifiées pour diminuer les forces nécessaires à l'éjection du comprimé hors du moule. Du stéarate de zinc a été utilisé comme lubrifiant.

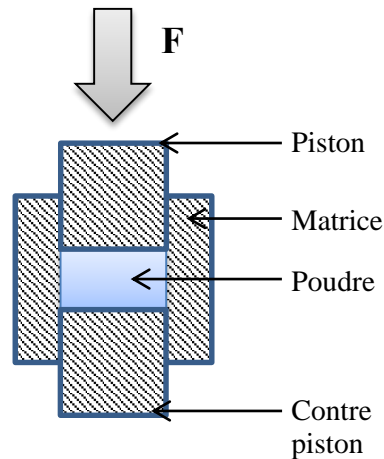


Figure 17 : Principe du pressage uniaxial

### 2.3 Frittage des céramiques

Le phénomène de frittage consiste à faire évoluer par traitement thermique un compact pulvérulent en un matériau cohérent sans fusion totale du matériau. Dans le cadre de la thèse, le frittage naturel (sans contrainte mécanique) en phase solide (au cours duquel tous les constituants restent solides) (55) a été utilisé. Les différentes étapes de ce frittage sont présentées en annexe A. La consolidation du compact est réalisée par la création de ponts entre les grains puis par la disparition progressive de la porosité résiduelle.

Dans le cadre de notre étude, l'objectif est d'obtenir un échantillon le plus dense possible. Pour cela, le paragraphe suivant va détailler les caractéristiques que le matériau doit posséder pour pouvoir prétendre à une densification élevée.

La première caractéristique morphologique à considérer est la taille des particules. En effet, dans le cas d'un processus de densification gouverné par une diffusion à l'état solide, la cinétique de densification est proportionnelle à  $1/r^n$  (56), avec  $r$  le rayon des particules et  $n$  une contrainte fonction du type de mécanisme de frittage ( $n=3$  dans le cas d'une diffusion en volume et  $n=4$  pour une diffusion aux joints de grains). Ainsi, la cinétique de densification sera meilleure pour des petits grains.

De plus, les faibles températures utilisées pour le frittage favorisent la diffusion superficielle par rapport aux autres mécanismes. Si on veut éviter de privilégier cette diffusion, il faut effectuer (dans la mesure des contraintes techniques) une montée rapide en

température afin de diminuer le temps de maintien dans la zone de basse température. Eviter les mécanismes qui ne densifient pas permet d'obtenir de meilleures densités car les grains gardent leurs dimensions jusqu'à la température pour laquelle débute la densification.

Une distribution granulométrique relativement étroite est aussi à privilégier. En effet, lorsque les grains sont de tailles différentes, un gradient de contrainte induit un flux de matière du petit grain vers le gros grain. Ainsi, il y a un déplacement du joint de grains et donc la disparition progressive du petit grain au profit du plus gros. Il en va de même pour un gradient de pression qui induit un transport gazeux du petit vers le gros grain. Ce type de grossissement est appelé mûrissement d'Ostwald. Ce grossissement provoque souvent un grossissement des pores car ces derniers se déplacent et fusionnent par collision.

L'état d'agglomération des particules est aussi un critère important à prendre en compte. En effet, la présence d'agglomérats ou d'agrégats au sein des poudres conduit souvent à une compacité hétérogène des matériaux crus qui induira un frittage avec le développement de larges pores et de fissures. Dans le cas d'agglomérats mous où les particules sont liées entre elles par des forces de surface de type Van der Waals, leur présence ne sera pas un problème car les liaisons faibles sont brisées lors du pressage. En revanche, des agglomérats durs où les particules sont physiquement ou chimiquement liées par des liaisons fortes (covalentes, ioniques ou iono-covalentes) persisteront lors de l'étape de mise en forme et seront néfastes aux processus de densification.

La présence d'impuretés au sein des poudres peut engendrer lors du frittage des ségrégations ou réactions avec la matrice pour parfois former des solutions solides. De tels phénomènes ont une grande influence sur la densification des matériaux. Selon la nature et la teneur en impuretés, la densification peut être considérablement favorisée ou totalement bloquée. Ainsi, il est indispensable de travailler avec des poudres de très grande pureté.

Au vu de l'ensemble de ces caractéristiques, le contrôle de la morphologie, la distribution des particules... sont très importants afin de maîtriser les propriétés finales (densité, pureté) du matériau.

L'étude du retrait en fonction de la température, à l'aide d'un dilatomètre (figure 18) donne des informations sur le processus de frittage et permet d'optimiser le cycle de ce dernier. Des dilatomètres NETZSCH Dil 402 et Setaram Instrumentation modèle S60/28682 ont été utilisés au cours de la thèse.



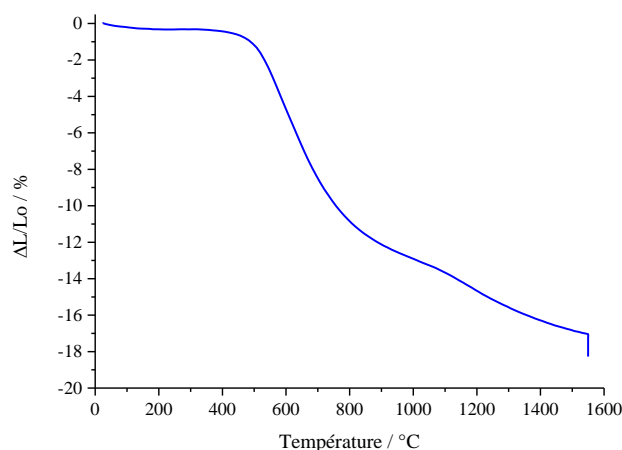


Figure 18 : Un exemple de courbe de retrait (frittage à 1575°C, vitesse : 10°C.min<sup>-1</sup>, pastille  $Th_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$  et densité à cru 49 %)

Le retrait dû au frittage s'accompagne d'une augmentation brutale de la densité. Les paramètres à optimiser pour obtenir un matériau le plus dense possible sont : les propriétés des comprimés à cru, la température finale, le temps de maintien et les vitesses de montée et de descente en température.

Une fois les conditions optimales établies, les fours tubulaires Nabertherm modèle RHTH 120/300/18 et RHTH 120/150/16 ont été utilisés à la température de frittage définie à l'aide de l'étude dilatométrique.

## 2.4 Conclusion

En vue de l'élaboration de céramiques (oxydes mixtes) denses, plusieurs caractéristiques sont à prendre en considération. En effet, il est important de privilégier de petits grains (homogènes en taille). Ces petits grains permettraient aussi une résistance mécanique et plus particulièrement une résistance à la fissuration. C'est le cas en métallurgie (57) où la traversée d'un joint de grain constitue un obstacle à la vitesse de propagation de la fissure. Pour la mise en forme, la formation d'agglomérats durs est à proscrire pour l'élaboration de matériaux frittés denses. Concernant la pureté et l'homogénéité chimique, la présence d'impuretés peut être néfaste pour le processus de frittage. De plus, ces impuretés présentes dans le matériau fritté dans les grains ou dans les joints de grains pourraient être dissoutes par le sodium et donc pourraient fragiliser le matériau.

La figure 19 résume les solutions retenues et l'ensemble des paramètres importants pour la mise au point et l'optimisation des différentes étapes du procédé sur le matériau  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ . Ces travaux font l'objet du chapitre 3.

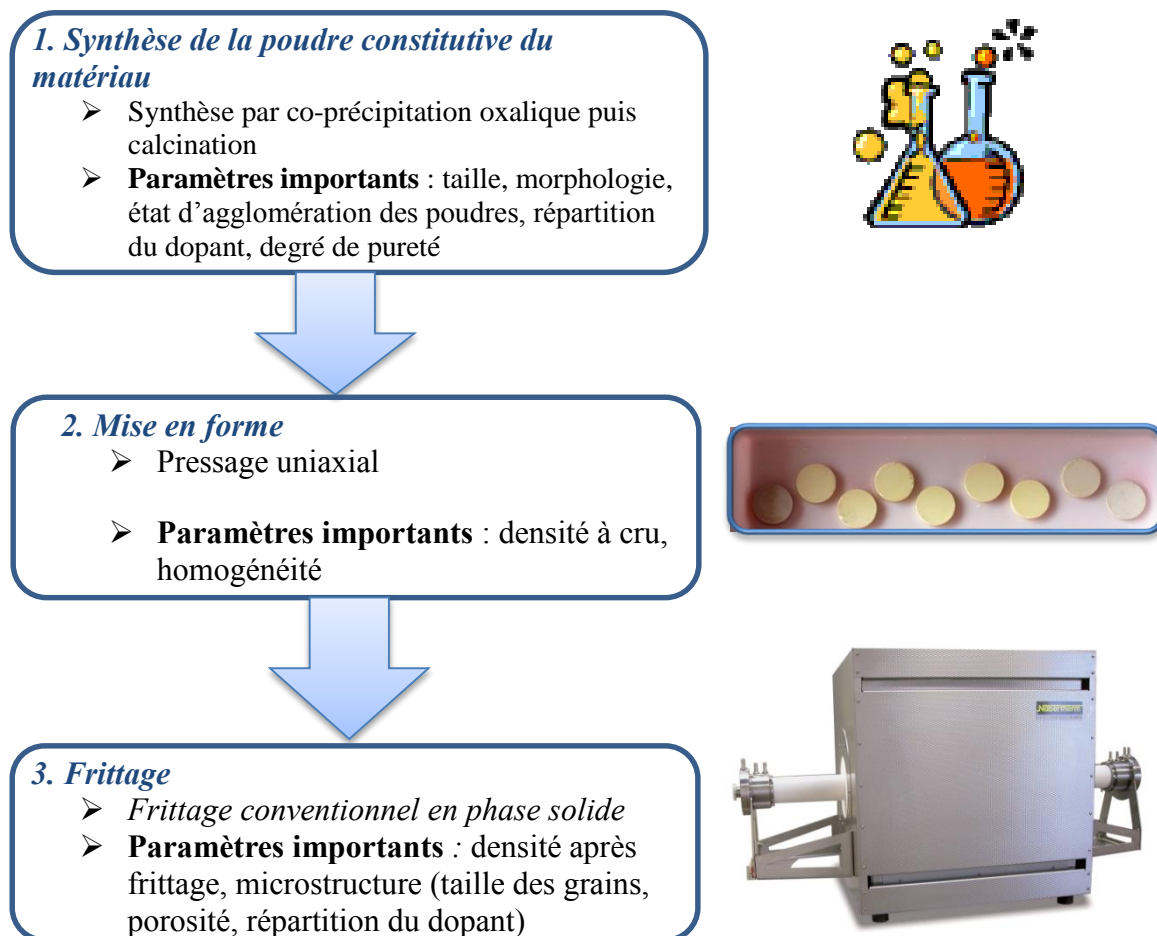


Figure 19 : Description du procédé d'élaboration (58)

## 2.5 Propriétés cristallographiques

Les diffractomètres utilisés au cours de la thèse sont le D5000 et le D8 advance de la société Bruker. La diffraction des rayons X sur poudre permet de contrôler la pureté et la qualité cristallographique des matériaux

### - Détermination du paramètre de maille

Le paramètre de maille peut être déterminé à partir des trois premiers pics (111), (200) et (220) après traitement informatique (avec le logiciel « Eva ») c'est-à-dire par la suppression des pics dus à la raie  $K\alpha_2$  du cuivre, par la suppression du bruit de fond calibré et par le lissage du diagramme par la fonction de Fourier (59) (60) :

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.1)$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde des photons X et les indices de Miller (h,k,l) associé à chaque pic de diffraction caractérisé par un angle de diffraction  $\theta$ .

- Détermination de la taille des cristallites

Dans notre étude, la détermination de la taille apparente des cristallites des poudres a été menée en utilisant la formule de Scherrer appliquée au plan de diffraction <111> (60) (61) selon l'équation :

$$L = \frac{K\lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (2.2)$$

K représente le facteur de forme qui est égal à 0,89 et  $B = B_{\text{observé}} - B_{\text{inst}}$  où  $B_{\text{inst}}$  est la largeur instrumentale qui est de  $0,135^\circ$ .

## ***2.6 Surface spécifique des poudres***

La mesure de surface spécifique est effectuée selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) sur des analyseurs de type Quantochrom Autosorb-1 et Micromeritics Tristar 3020. Cette méthode consiste à mesurer la quantité de gaz (azote) adsorbée sur la surface d'une poudre de masse connue. La surface spécifique d'une poudre par unité de masse  $S_{\text{BET}}$  (surface accessible par unité de masse) pour un modèle cubique ou sphérique et dans le cas de grains d'une poudre parfaitement monodisperse est donnée par :

$$S_{\text{BET}} = \frac{24a_e^2}{8\rho a_e^3} = \frac{3}{\rho a_e} \quad (2.3)$$

avec  $\rho$  la masse volumique du matériau et  $2a_e$  le diamètre équivalent d'une particule ( $a$  le rayon d'une particule) (62).

Dans notre étude, avant chaque mesure, les échantillons sont dégazés à  $120^\circ\text{C}$  pendant 16 heures.

## ***2.7 Microstructure des poudres et pastilles***

La microstructure des poudres et des pastilles est observée par microscopie électronique à balayage ou par microscopie électronique à effet de champ.

Les MEB utilisés durant la thèse sont les MEB Cambridge Stereoscan-360, EVO HD15 de la société Zeiss et MEB Quanta 400 FEG de la société FEI.

Après enrobage et polissage, la composition chimique des pastilles est déterminée par analyses EDS (« Energy Dispersive Spectrometry »). La distribution de l'yttrium dans la pastille est déterminée en réalisant plusieurs pointés.

La distribution de la taille des grains est estimée en examinant environ 300 grains à l'aide du logiciel de traitement d'image nommé « Image J » en surface des pastilles et à l'intérieur après polissage et recuit (1400°C pendant 2 h) afin de révéler les joints de grains. L'aire permet de caractériser la taille d'un grain. Pour un grain entièrement visible, il faut compter le nombre de pixels qui le composent et le multiplier par l'aire d'un pixel. Le diamètre équivalent correspond au diamètre qu'aurait un grain sphérique ayant la même aire.

## 2.8 Densités à cru, fritté et théorique des pastilles

### - Méthode géométrique

Les densités à cru et après frittage ont été déterminées par la méthode géométrique. La masse  $m$  de l'échantillon, son diamètre  $D$  et l'épaisseur  $H$  sont mesurés et la densité calculée selon :

$$d_c = \frac{4m}{\pi D^2 H} \quad (2.4)$$

Cette méthode simple et rapide ne tient compte ni de la porosité ouverte ni de la porosité fermée. La précision de la mesure dépend de la précision de la balance utilisée et de celle de l'appareil de mesure des dimensions.

### - Méthode par pesée hydrostatique (Archimède)

Les densités après frittage sont déterminées par pesée hydrostatique à l'aide d'une balance de marque Mettler Toledo modèle MS104S. Cette méthode est basée sur le principe d'Archimède : « Tout volume immergé dans un liquide subit une poussée verticale ascendante égale au poids du volume de liquide déplacé ». Elle permet d'accéder à la densité de la pastille, en s'affranchissant de la porosité ouverte.

Le rapport des valeurs ( $x_1$ ) lues sur la balance pour une pesée dans l'air ( $m_1$ ) et une pesée dans l'éthanol ( $m_2$ ) est égal à :

$$x_1 = \frac{m_1 - m_T}{m_2 - m_T} \quad (2.5)$$

avec  $m_T$ , la masse de la tare

La masse volumique de la pastille est donnée par la relation (63) :

$$\rho = \frac{x_1 \rho_{\text{éthanol}} - \rho_{\text{air}}}{x_1 - 1} \quad (2.6)$$

avec  $\rho_{\text{éthanol}}$ , la masse volumique de l'éthanol et  $\rho_{\text{air}}$ , la masse volumique de l'air.

- Méthode par pycnométrie à gaz

Le pycnomètre hélium de marque Micromeritics Acculyc II 1340 a été utilisé.

La mesure est basée sur la loi des gaz parfaits par la détermination de la différence de pression entre une cellule de référence vide et une cellule contenant l'échantillon. La technique consiste à remplir de gaz jusqu'à une pression  $P_1$  (volume de référence) puis le gaz est pressurisé dans la chambre à échantillon jusqu'à la pression  $P_2$ . L'équation suivante est donnée :

$$P_2(V_c - V - V_r) = (P_1 - P_2)V_r \quad (2.7)$$

avec  $V_c$ , le volume de la cellule contenant l'échantillon ;  $V_r$ , le volume de la cellule de référence et  $V$  obéit à l'équation suivante (63) :

$$V = V_c - V_r \left[ \left( \frac{P_1}{P_2} \right) - 1 \right] \quad (2.8)$$

Ainsi, les masses volumiques et les densités sont déterminées. Le volume mesuré exclut la porosité ouverte. Cette technique est sensible à l'environnement (température...) et aux conditions de manipulation (étalonnage de l'appareil...). La précision de la mesure est de l'ordre de 0,1 à 1,0 %. L'hélium est utilisé comme gaz à cause de sa petite dimension atomique qui lui permet de pénétrer des pores et des crevasses de l'ordre du nanomètre.

- Densité théorique

Les densités théoriques  $d_{th}$  sont calculées à partir du paramètre de maille :

$$d_{th} = \frac{M_{\text{system}} N}{V N_a} \quad (2.9)$$

$M_{\text{system}}$  est la masse atomique du système,  $N$  le nombre d'atomes par maille,  $V$  le volume de la maille et  $N_a$  la constante d'Avogadro.

## ***2.9 Caractérisation électrique : la spectroscopie d'impédance***

La technique employée pour la mesure de la résistance est la spectroscopie d'impédance. Cette méthode de caractérisation est non destructive pour le matériau. Son utilisation permet de séparer la contribution résistive du matériau de celle des interfaces, ce

qui n'est pas possible dans une mesure de résistance classique à l'aide d'un ohmmètre en courant continu. Ces différentes contributions sont schématisées à la figure 20.

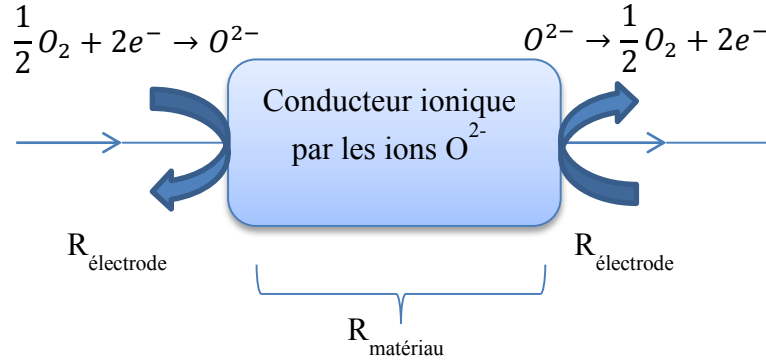


Figure 20 : Phénomènes liés au passage d'un courant continu dans un conducteur ionique

Le passage d'un courant à travers l'oxyde conducteur ionique (ions O<sup>2-</sup>) est régi par la demi-équation  $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$  à la première interface, puis par la conduction ionique dans l'oxyde et enfin par la demi-équation inverse  $O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$  à l'autre interface. Ainsi, la résistance totale est la somme des réactions des électrodes et de la résistance du matériau.

### 2.9.1 Principe

Une tension sinusoïdale d'entrée  $U(\omega)$  et de faible amplitude (typiquement entre 10 mV et 1 V) et de fréquences  $f$  choisies et variables (de pulsation  $\omega=2\pi f$ ) est appliquée au matériau étudié. Ce champ électrique alternatif déplace toutes les espèces chargées du matériau et génère un courant présentant la même fréquence que la tension appliquée. Le déphasage de ce courant (réponse du système) permet de révéler différents phénomènes de type capacitifs, inductifs ou résistifs, caractéristiques du comportement électrique du matériau et des interfaces. L'impédance électrique est donc le rapport entre la tension alternative sinusoïdale appliquée et l'intensité du courant résultant selon l'équation :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_o e^{j\omega t}}{I_o e^{j(\omega t + \phi)}} = |Z| e^{(-j\phi)} \quad (2.10)$$

où  $|Z|$  est le module et  $\phi$  est le déphasage.

A partir de ces paramètres, plusieurs représentations permettant de décrire l'impédance existent : représentation de Nyquist en impédance ou en admittance, représentation de Bode...

La figure 21 montre un exemple de diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.

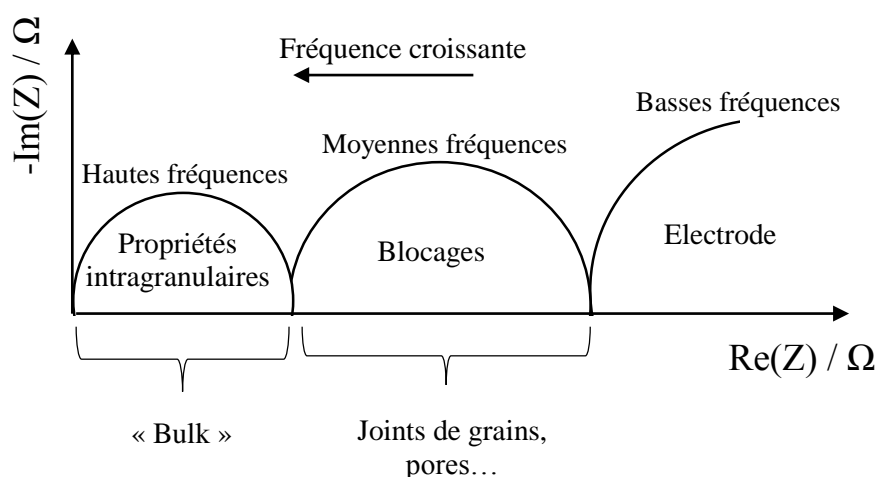


Figure 21 : Un exemple de diagramme d'impédance dans la représentation de Nyquist

En général, celui-ci peut se décomposer en différents arcs de cercle selon l'intervalle de fréquences considérées. Le domaine hautes fréquences est associé aux propriétés intrinsèques du matériau (terme « bulk » en anglais). A moyennes fréquences, la présence d'éléments bloquant la conduction est distinguée. Ces divers blocages aux déplacements des porteurs de charge peuvent être induits par des défauts microstructuraux (joints de grains, fissures, pores) ou des inclusions d'une seconde phase. Le domaine basses fréquences correspond aux phénomènes électrochimiques qui se déroulent aux électrodes.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'ensemble du diagramme de Nyquist mais plus particulièrement à la partie hautes et moyennes fréquences (propriétés intragranulaires et blocages). Le premier cercle dépend de la composition chimique du matériau électrolyte. La présence ou non d'éléments bloquants (joints de grains, fissures, pores) est caractéristique de l'élaboration du matériau. Les échantillons utilisés dans ce travail étant denses, le blocage est associé uniquement aux joints de grains. Tous les diagrammes présentés dans ce mémoire sont normalisés suivant les dimensions de l'échantillon (surface et épaisseur).

### 2.9.2 Interprétation et déconvolution des diagrammes d'impédance

Les diagrammes d'impédance sont constitués d'une succession de demi-cercles plus ou moins « décentrés » par rapport à l'axe des réels. Ces demi-cercles sont parfois difficiles à

séparer. La décomposition des diagrammes d'impédance est réalisée à l'aide du logiciel Z-View Scribner. Pour chaque arc de cercle observé représenté à la figure 22, les paramètres caractéristiques mesurables qui peuvent lui être associés :

- résistance R
- fréquence de relaxation  $f_o$
- capacité C
- angle de « décentrage »  $\beta$ .

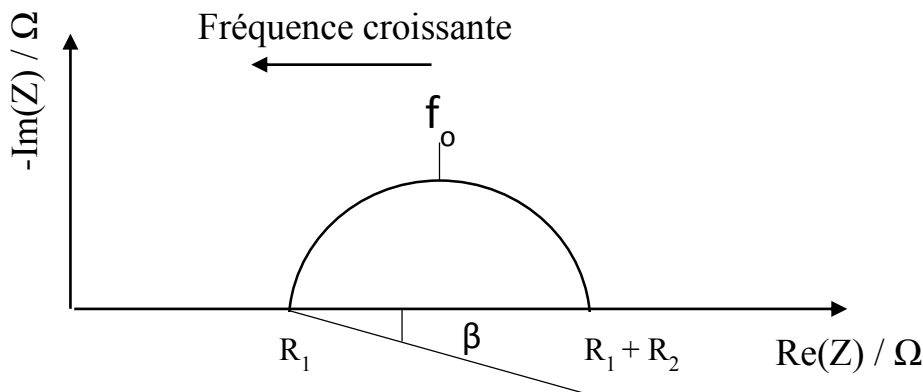


Figure 22 : Diagramme d'impédance dans la représentation de Nyquist

#### a) Résistance R

Le terme R est obtenu par la différence entre les valeurs des deux points d'intersection du demi-cercle considéré avec l'axe des réels. A partir de cette valeur, la conductivité électrique d'un matériau  $\sigma$  (en  $S.m^{-1}$ ) peut s'exprimer par :

$$\sigma = \frac{k}{R} \quad (2.11)$$

avec  $= \frac{L}{S}$ , où k est le facteur géométrique ( $m^{-1}$ ), L et S sont respectivement l'épaisseur (m) et la surface ( $m^2$ ) et R est la résistance au passage du courant ( $\Omega$ ). Les dimensions du matériau étant connues, la mesure de la résistance à une température donnée permet de déterminer la conductivité du matériau.

#### b) Fréquence de relaxation $f_o$

La fréquence de relaxation  $f_o = \frac{\omega_o}{2\pi}$  est déterminée au sommet de l'arc de cercle considéré. Cette fréquence est indépendante des dimensions de l'échantillon. Schouler (64) a



montré que cette fréquence était caractéristique des phénomènes de transport au sein de la céramique. On peut se référer au diagramme de Schouler (figure 23).

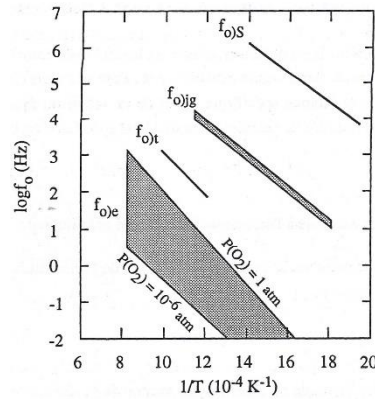


Figure 23 : Diagramme de Schouler (61) des fréquences de relaxation des propriétés spécifiques de la zircone stabilisée YSZ,  $f_{0S}$ , et de la réponse associée aux joints de grains,  $f_{0jg}$

#### c) Capacité C

La capacité moyenne C est déduite des deux paramètres précédents par l'équation suivante :

$$2\pi RCf^0=1 \quad (2.12)$$

Ce paramètre permet l'identification des phénomènes analysés dans l'exploitation des diagrammes d'impédance. Pour les conducteurs ioniques connus comme la zircone, la cérine ou la thorine, une capacitance de l'ordre de  $10^{-11}$ ,  $10^{-12}$  F (aux hautes fréquences) est attribuée à la contribution des propriétés des grains élémentaires (propriété intragranulaire). Pour une capacité de l'ordre de  $10^{-9}$ ,  $10^{-10}$  F (aux fréquences plus faibles), les propriétés de blocage (intergranulaire) sont distinguées. Pour une capacité de l'ordre de  $10^{-6}$ ,  $10^{-8}$  F, l'arc de cercle peut être attribué à la réaction d'électrode.

#### d) Angle de décentrage $\beta$

$\beta$  représente l'angle qui mesure le décentrage d'un demi-cercle sur un diagramme d'impédance. Cet angle traduit l'hétérogénéité des propriétés électriques analysées.

Le circuit équivalent caractéristique du demi-cercle schématisé à la figure 22 obtenu avec le logiciel Z-View est représenté à la figure 24. La résistance R1 est en série avec la résistance R2, elle-même en parallèle avec le CPE2 (« Constant Phase Element »).

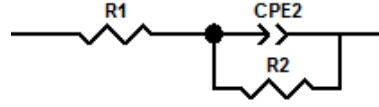


Figure 24 : Circuit électrique équivalent à un demi-cercle ne passant pas par l'origine sur le diagramme de Nyquist<sup>1</sup>

Les paramètres caractéristiques, obtenus à l'aide du logiciel Z-View, sont  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $CPE2\_T$  et  $CPE2\_P$ . L'impédance  $Z$  est alors définie comme :

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{1 + R_2 CPE2\_T (j\omega)^{CPE2\_P}} \quad (2.13)$$

Si  $CPE2\_P$  est égal à 1, alors l'équation est identique à celle d'un condensateur classique.

Les relations suivantes donnent l'expression de  $C2$ ,  $f_o$  et  $\beta$  à partir des paramètres de lissage :

$$C2 = R_2^{\left(\frac{1-CPE2\_P}{CPE2\_P}\right)} CPE2\_T^{\left(\frac{1}{CPE2\_P}\right)} \quad (2.14)$$

$$f_o = \frac{1}{2\pi(R_2 CPE2\_T)^{\frac{1}{CPE2\_P}}} \quad (2.15)$$

$$\beta = (1 - CPE2\_P) \frac{\pi}{2} \quad (2.16)$$

Un exemple de déconvolution du diagramme d'impédance de l'échantillon  $Th_{0,995}Y_{0,005}O_{1,9975}$  à 500°C sous air est donné en annexe B.

### 2.9.3 Appareils de mesure et dispositifs expérimentaux

La figure 25 représente le banc de caractérisation expérimental qui comprend les arrivées de gaz, la régulation des débits de gaz, la pompe jauge à oxygène, le four de mesure et le spectromètre d'impédance.

<sup>1</sup> Pour un demi-cercle passant par l'origine (caractéristique d'un monocristal par exemple) une résistance en parallèle avec un CPE (91).

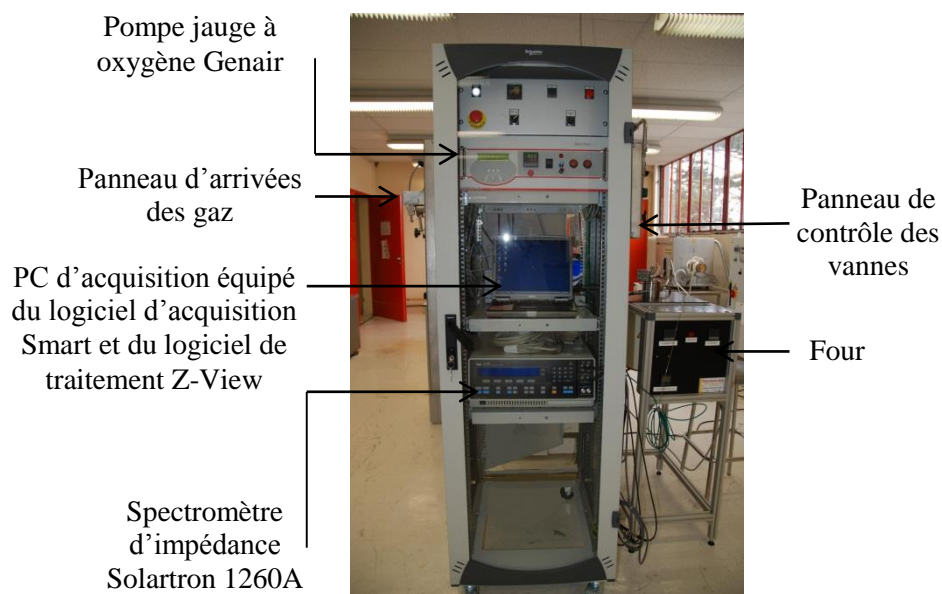


Figure 25 : Banc de caractérisations électrochimiques mis en place au LIPC

La figure 26 montre plus en détail le dispositif expérimental réalisé et fourni par le LEPMI. Ce montage est composé :

- d'un four (température maximale d'environ 1000°C)
- d'une chambre d'expérimentation constituée d'un tube étanche en alumine refroidi aux extrémités par circulation d'eau et
- d'un porte-échantillon pouvant accueillir trois échantillons.

L'avantage d'un tel appareil est la possibilité de comparer les propriétés d'échantillons placés dans les mêmes conditions de température et de pression partielle d'oxygène.

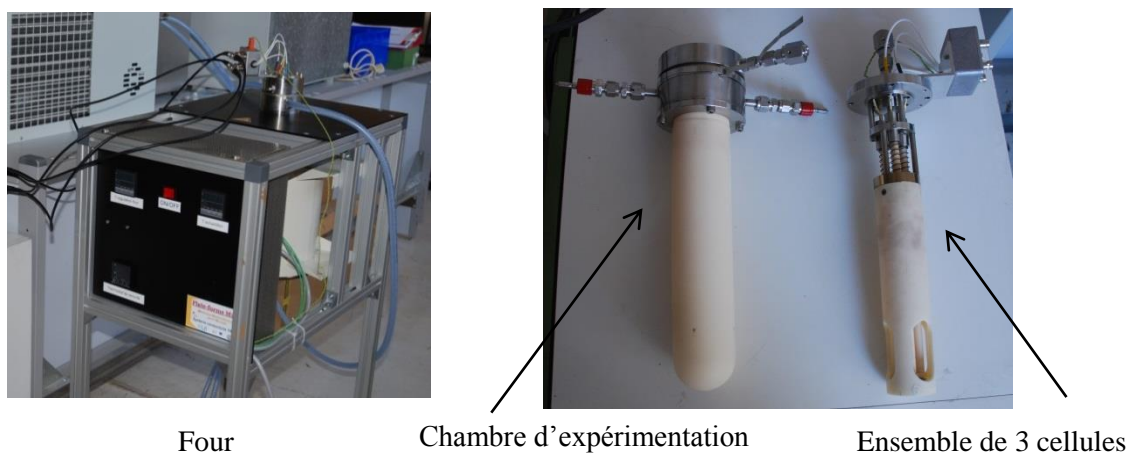


Figure 26 : Schéma du dispositif expérimental développé au LEPMI

Afin d'assurer des contacts électriques corrects, une légère pression est exercée en permanence sur les disques de platine entre lesquels sont insérés les échantillons. La température est mesurée au voisinage immédiat des échantillons au moyen d'un thermocouple. Les valeurs sont déterminées à  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Les échantillons d'étude sont des cylindres possédant les caractéristiques géométriques suivantes :  $4,000 < \text{diamètre} < 6,000 \pm 0,003 \text{ mm}$  et  $2,000 < \text{épaisseur} < 3,000 \pm 0,003 \text{ mm}$ . Sur chacune des faces de ces échantillons préalablement polies, de la laque est déposée.

L'étanchéité est assurée à l'aide de joints toriques. Cela permet de faire circuler dans l'enceinte d'expérimentation à l'aide de débitmètres un mélange gazeux. La pression partielle d'oxygène est contrôlée et mesurée au moyen d'un dispositif pompe-jauge à oxygène GEN'AIR de marque Setnag. Dans le cadre de ce travail, selon la gamme de pression partielle choisie sont utilisés :

- de l'argon (gamme explorée s'étend de  $10^{-3}$  à  $10^{-7}$  atm)
- de l'oxygène pur (1 atm)
- des mélanges Ar-H<sub>2</sub> ( $10^{-25}$  /  $10^{-26}$  atm)
- des mélanges Ar-O<sub>2</sub> (0,1 atm)
- de l'air (0,2 atm).

L'acquisition des données se fait à l'aide des impédancemètres Solartron SI1260 (au LIPC) et Hewlett Packard 4194 A (au LEPMI) contrôlés par un ordinateur.

#### ***2.9.4 Mise au point du protocole de mesure***

J'ai participé à la mise en place au sein du laboratoire LIPC du montage de spectroscopie d'impédance réalisé et fourni par le LEPMI (décrit au paragraphe précédent). De ce fait, j'ai été amené à mettre au point un protocole de mesure. Pour cela, un échantillon standard connu qui a été élaboré au LEPMI, la zircone yttrée (YSZ), a été utilisé comme référence.

#### **Influence du matériau d'électrode**

Les électrodes sont constituées de dépôt métallique à partir d'une laque contenant de fines particules du métal à déposer dispersées dans un liant organique. Ce dernier est éliminé

par cuisson (à partir de 750°C). Dans cette étude, les métaux constitutifs des électrodes mises en jeu sont l'argent (Agar Scientific G3648) et le platine (Metalor A4338A).

La figure 27 montre les résultats obtenus pour un électrolyte de zircone yttrée (YSZ) sous air à 255°C. Les nombres indiqués sur l'ensemble des diagrammes de ce mémoire représentent les logarithmes des fréquences.

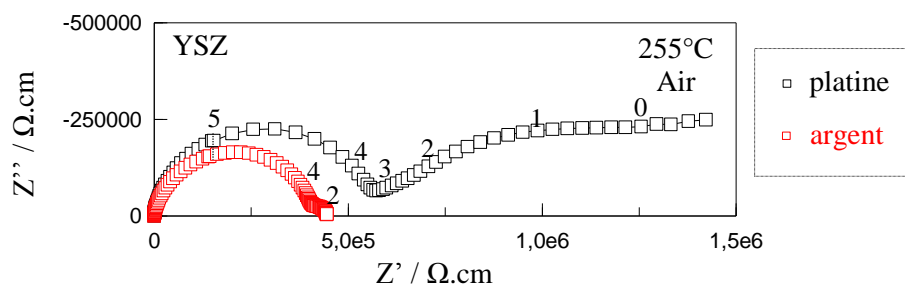


Figure 27 : Diagrammes d'impédance de la zircone yttrée sous air à 255°C avec dépôt de laque de platine (□) et d'argent (◻)

Un changement d'amplitude est constaté pour le demi-cercle correspondant à la contribution des grains. La réponse obtenue avec la laque d'argent est meilleure du fait de la définition plus précise des demi-cercles.

Autre point, la laque d'argent permet des mesures jusqu'à 600°C alors qu'avec la laque platine des températures de 800°C peuvent être atteintes.

### Influence de l'amplitude du signal alternatif de mesure

Plusieurs tensions alternatives ont été testées de 100 mV à 1 V. La figure 28 représente les diagrammes de la zircone yttrée (avec un dépôt de laque d'argent) pour ces deux tensions à 401°C sous air.

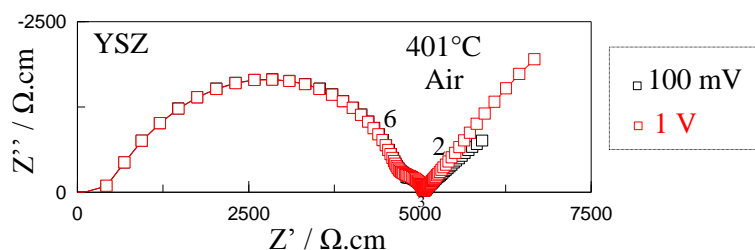


Figure 28 : Diagrammes d'impédance de la zircone

La partie basses fréquences du diagramme est différente suivant la tension. Cette partie correspond à la contribution de l'électrode. Les propriétés des céramiques ne dépendent pas de cette amplitude contrairement à la réponse des électrodes.

Ainsi, faire varier l'amplitude du signal nous permet de séparer la contribution de l'électrode du matériau et de se fixer une amplitude où le diagramme d'impédance est le mieux défini.

### Particularités du Solartron

Les spectromètres d'impédance utilisés sont de marque Hewlett Packard 4194 A. et Solartron SI1260.

Lors de certains essais avec le Solartron, un saut dans les points de mesures est constaté autour de 1 MHz comme montré à la figure 29a.

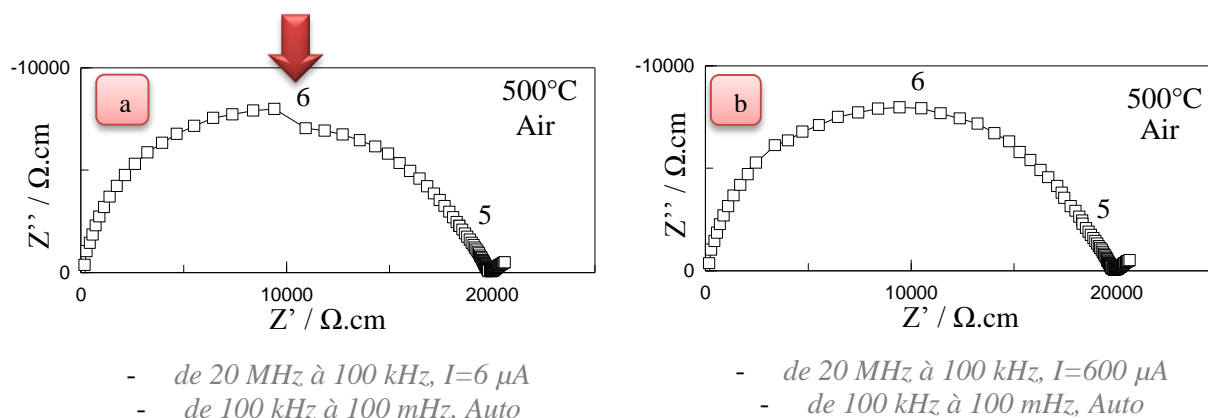


Figure 29 : Diagrammes d'impédance de la thorine yttrée (avec 15 % mol. d' $YO_{1,5}$ ) sous air à 500°C

Afin d'éviter ce problème lié à l'appareil de mesure, la mesure est faite en découpant les deux gammes de fréquences (entre 20 MHz et 100 kHz puis entre 100 kHz et 100 mHz) et le courant est imposé sur la première gamme de fréquence. Ainsi, à 500°C sous air (0,2 atm), sur l'échantillon de thorine dopée à 15 % mol. d' $YO_{1,5}$  un courant de 600  $\mu A$  est nécessaire sur la gamme comprise entre 20 MHz et 100 kHz pour assurer une continuité dans le tracé du diagramme d'impédance. Pour chaque échantillon et chaque condition de l'essai, ces paramètres (gammes de fréquence, intensité...) sont à ajuster.

### Conclusion

Dans le cadre de cette étude, les mesures ont été réalisées :

- pour les échantillons de céline avec un dépôt de laque d'argent (Agar Scientific G3648), de 250 à 600°C et

- pour les échantillons de thorine avec un dépôt de laque de platine (Metalor 6082 ; laque de meilleure qualité qui du fait de la présence d'un peu de bismuth permet une meilleure adhésion), de 350 à 800°C.

Pour ces deux matériaux et comme dit précédemment, le protocole de mesure a été réalisé en deux étapes :

- de 20 MHz à 100 kHz (courant : entre 6 mA-600µA) et
- de 100 kHz à 100 mHz (courant : Auto).

# Chapitre 3

---

## *Elaboration et caractérisation de céramiques $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$*

### *Sommaire*

<b>3.1 Synthèse de la poudre constitutive du matériau.....</b>	<b>60</b>
3.1.1 Variation des paramètres pour le mélange des réactifs .....	60
3.1.2 Caractéristiques des oxalates .....	62
3.1.3 Discussion .....	64
<b>3.2 Obtention des oxydes.....</b>	<b>66</b>
3.2.1 Décomposition thermique .....	66
3.2.2 Caractéristiques des poudres obtenues .....	67
3.2.2.1 Structure cristallographique.....	68
3.2.2.2 Morphologie des poudres .....	69
3.2.2.3 Variation des paramètres de maille des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ .....	71
3.2.2.3 Discussion .....	73
<b>3.3 Préparation de pastilles frittées.....</b>	<b>73</b>
3.3.1 Mise en forme.....	74
3.3.2 Aptitude au frittage.....	75
Influence de la teneur en $YO_{1.5}$ sur les caractéristiques des échantillons .....	76
<b>3.4 Caractérisation électrique.....</b>	<b>78</b>
Conclusion.....	84



Ce troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux relatifs à l'élaboration des poudres de  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ . Pour rappel, les objectifs de cette étape sont d'élaborer des poudres à la fois réactives, fines, pures et homogènes, afin de maîtriser ultérieurement les étapes de manipulation avec le thorium. En effet, une bonne réactivité des poudres est recherchée afin de favoriser le frittage à des températures compatibles avec une application industrielle (autour de 1500-1600°C).

La première partie de ce chapitre présente le mode opératoire utilisé ainsi que les caractéristiques des précipités obtenus selon les conditions de synthèse employées. La deuxième partie expose les résultats obtenus lors de l'étude de la décomposition thermique des différents oxalates synthétisés. Cette étude a été menée dans le but de préciser la température de calcination la plus adaptée. La troisième partie donne les principaux résultats expérimentaux obtenus lors de l'optimisation des deux étapes qui succèdent à celle de la préparation de la poudre dans le procédé d'élaboration, à savoir la mise en forme et le frittage des céramiques. Dans une quatrième partie, les propriétés de transport du matériau seront analysées.

### **3.1 Synthèse de la poudre constitutive du matériau**

Au vu de la bibliographie (cf. tableau 4 (6) (34)), la co-précipitation en voie aqueuse apparaît comme une méthode de choix pour la synthèse des céramiques. Une partie des travaux porte sur la recherche des conditions de synthèse les plus favorables à l'obtention de poudres fines, pures et désagglomérées.

#### ***3.1.1 Variation des paramètres pour le mélange des réactifs***

Les principaux paramètres qui peuvent varier lors de la synthèse sont :

- **la nature des réactifs**

Le choix des sels et de l'agent précipitant utilisés conditionne la nature des poudres obtenues. En effet, les oxalates et les hydroxydes peuvent être préparés à partir de sels de nitrates et d'agents de précipitation comme l'acide oxalique ( $H_2C_2O_4$ ) et l'hydroxyde d'ammonium ( $NH_4OH$ ), respectivement. Des réactifs de grande pureté sont choisis pour ces préparations.

- **le mode de précipitation**

La précipitation directe et la précipitation inverse sont les deux modes de précipitation principalement employés.

En mode direct, l'agent de précipitation est ajouté à la solution mère. La suspension initialement acide (pH autour de 4) évolue progressivement vers des pH plus acides (pH de 1). En mode inverse, c'est la solution mère qui est ajoutée à l'agent de précipitation. Le pH initial de la suspension avoisine 2.

- **la température de synthèse**

Des synthèses à des températures supérieures à la température ambiante ont été essayées (65). Des températures supérieures génèrent des particules plus grosses, ce qui n'est pas souhaité pour l'application voulue.

- **le mode de versement**

Un versement goutte-à-goutte à l'aide d'une burette et un versement direct et rapide ont été utilisés.

- **le temps de vieillissement**

Pour une bonne homogénéisation, la solution après précipitation peut être laissée sous agitation pendant plusieurs heures. Cependant, un temps de vieillissement long engendre une plus grande croissance des particules.

Différentes synthèses ont été réalisées :

- par précipitation directe (PD) ou par précipitation inverse (PI)
- par versement avec burette (VB) ou immédiat (global) (VC)

Toutes les synthèses sont réalisées à température ambiante ( $T^\circ=25^\circ\text{C}$ ), sous agitation magnétique, avec un large excès d'acide oxalique et sans vieillissement.

Par souci de clarté, une nomenclature est adoptée suivant les différents paramètres de synthèse utilisés. La nomenclature PD\_VB est utilisée, par exemple, pour évoquer l'oxalate synthétisé en mode direct avec un versement à l'aide d'une burette.

Le mode opératoire et le montage expérimental employés pour la synthèse des poudres par co-précipitation oxalique sont présentés sur la figure 30.

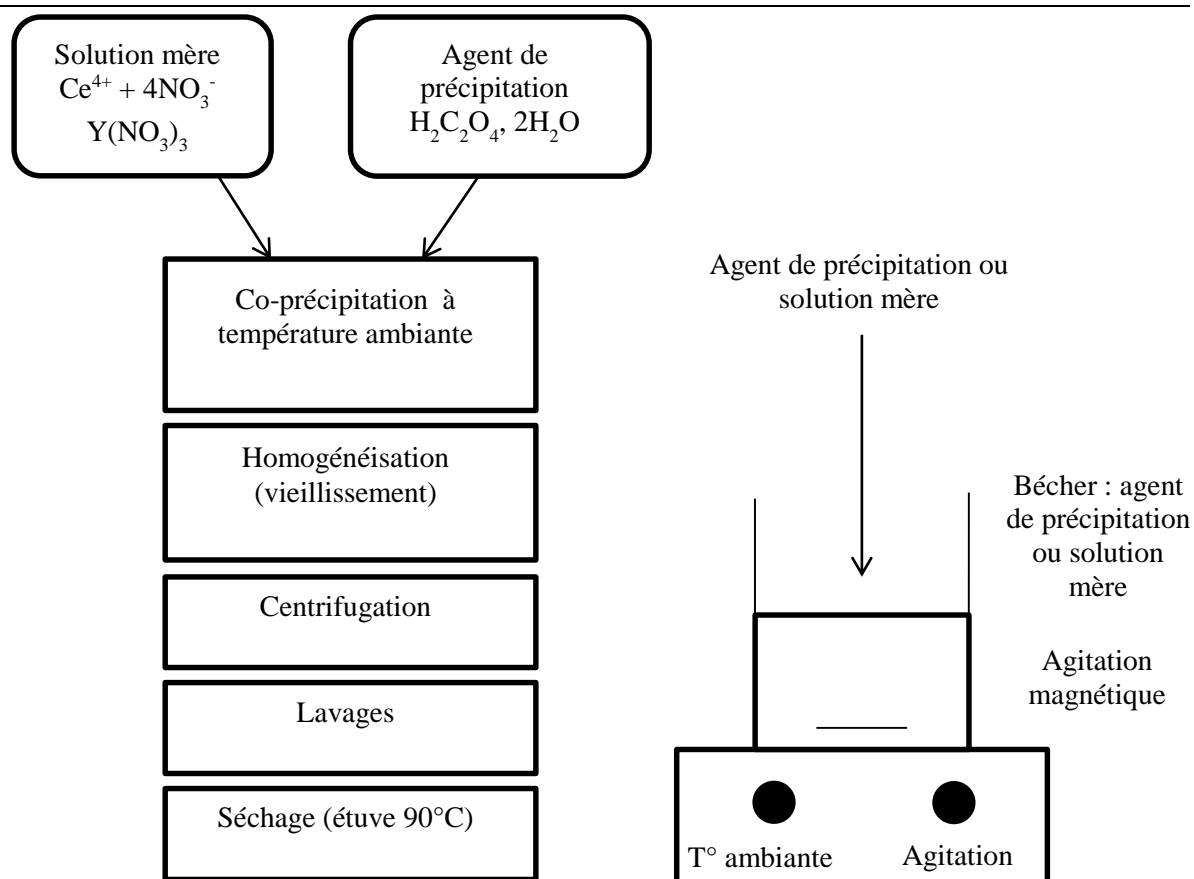


Figure 30 : Mode opératoire et montage expérimental employés

### 3.1.2 Caractéristiques des oxalates

Les caractéristiques physico-chimiques, structurales et microstructurales des oxalates synthétisés sont présentées dans cette partie. La vision globale de ces résultats mettra en évidence l'influence des différents paramètres de synthèse sur les propriétés des poudres.

Les clichés de microscopie électronique à balayage présentés sur la figure 31 témoignent de l'influence du mode de précipitation sur la taille des oxalates.

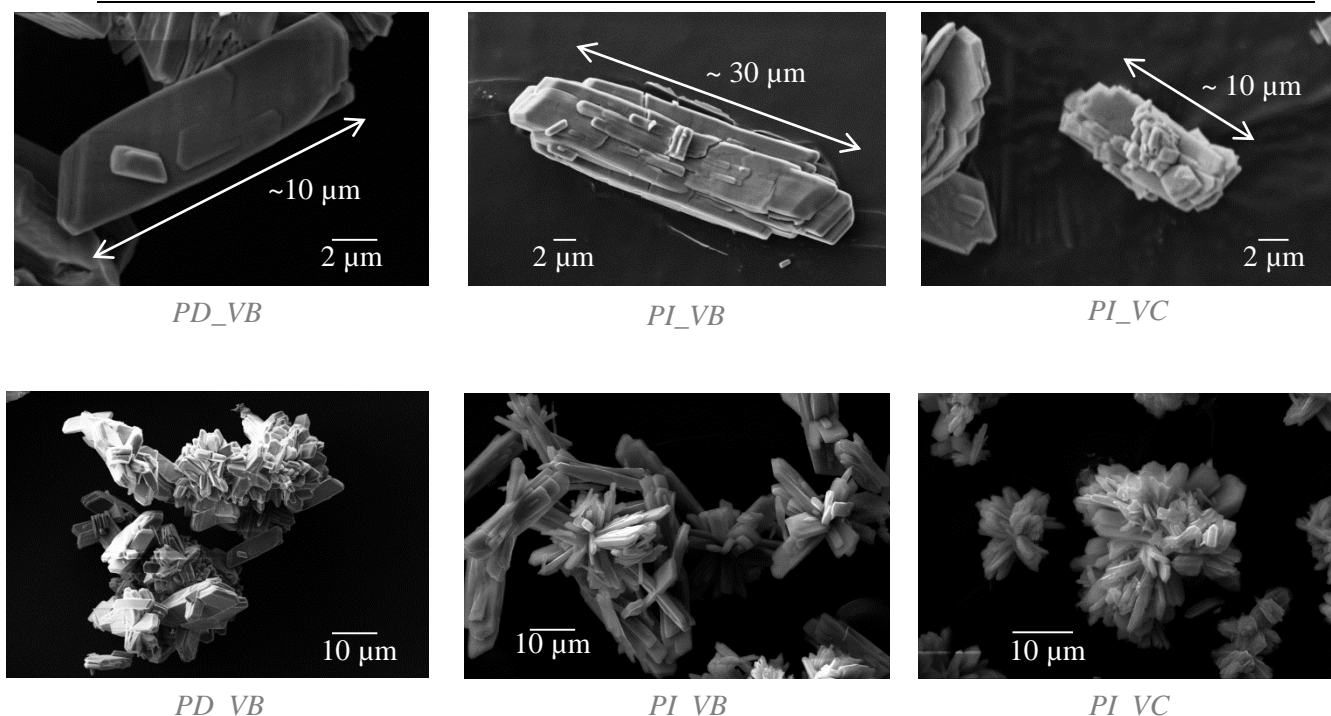


Figure 31 : Clichés de microscopie électronique à balayage des oxalates synthétisés

Les oxalates sont formés d'enchevêtrements de bâtonnets. Les dimensions de ces bâtonnets sont de l'ordre de 10  $\mu m$  en longueur et 3  $\mu m$  d'épaisseur pour les synthèses PD\_VB et PI\_VC. Ces particules sont beaucoup plus grosses dans le cas de la poudre PI\_VB (30  $\mu m$  sur 10  $\mu m$ ).

L'observation des agglomérats révèle qu'ils consistent en un enchevêtrement des bâtonnets relativement organisé en mode inverse (arrangement de type « rosace ») et particulièrement désordonné en mode direct (amas). De plus, les agglomérats formés en mode direct sont plus imposants (de l'ordre de 50  $\mu m$  en longueur) que ceux issus du mode inverse (~ 20  $\mu m$  en longueur).

L'analyse structurale effectuée par diffraction des rayons X (figure 32) sur la poudre PI\_VC (avant séchage) a révélé la présence de l'oxalate mixte  $Ce_{1-x}Y_x(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$  en raison du léger décalage vers les grands angles des pics par rapport à la phase monoclinique (groupe d'espace  $P21/c$ ) de  $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$  (66). Après séchage, le diffractogramme correspond à celui observé pour les oxalates PI\_VB et PD\_VB. La forme oxalate n'est pas stable à l'état déshydraté sinon sous une forme très mal cristallisée comme observé à la figure 32.

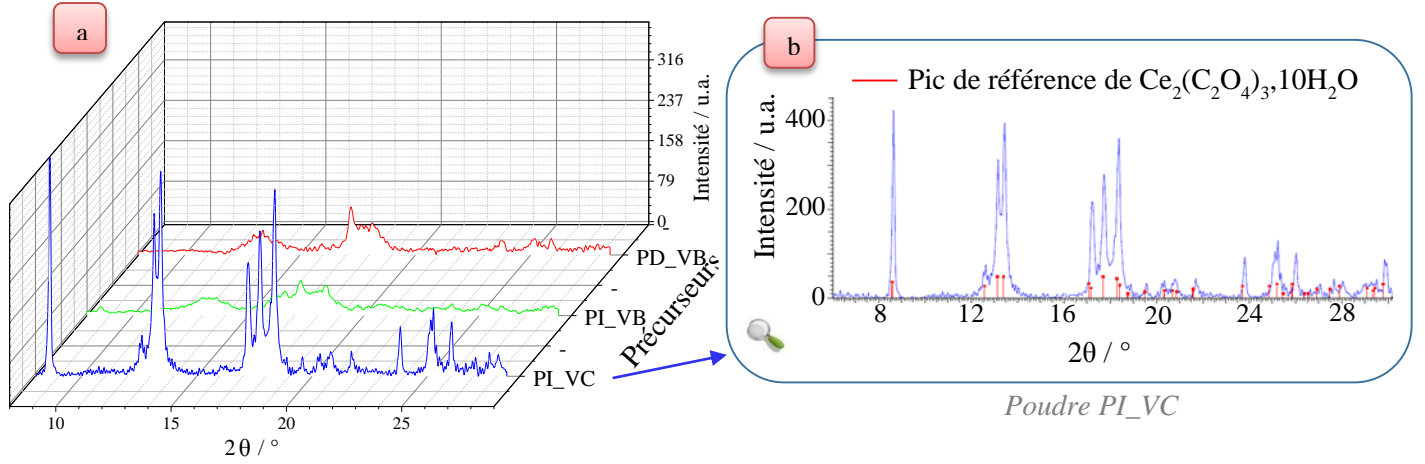


Figure 32 : Diagrammes des oxalates obtenus à partir des différentes synthèses (a) dont la poudre PI\_VC (b)

### 3.1.3 Discussion

Afin d'expliquer les différences de caractéristiques observées pour les différentes conditions de synthèse, les processus mis en jeu lors de la formation des précipités en solution sont analysés.

L'enjeu de la synthèse est de former un cristal mixte où l'homogénéité entre les deux métaux est assurée au niveau moléculaire lors de la précipitation. Les principaux phénomènes décrivant la synthèse de particules par précipitation en solution sont la germination, la croissance et l'agrégation. La cinétique de chaque étape contrôle la taille, la distribution de tailles et la morphologie du précipité.

La première étape est la germination au cours de laquelle des germes sont créés pour ensuite croître afin de former des monocristaux et/ou des agrégats consistant en un précipité polycristallin ou amorphe. Cette étape dépend du rapport de sursaturation  $S_R$  (67) qui est égal à :

$$S_R = \frac{C_l}{C_s} \quad (3.1)$$

avec  $C_l$ , la concentration du précipité en solution et  $C_s$ , la constante de solubilité à l'équilibre de la phase solide précipitée à la température de réaction.

En effet, le taux de germination  $G$  (68) peut s'écrire sous la forme :

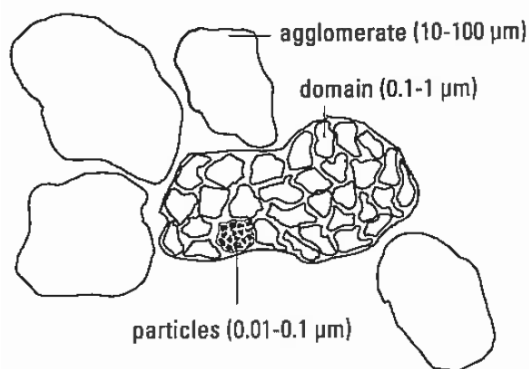
$$G = K \times e^{\left( \left( \frac{16 \pi \sigma^2 M^2}{3 (kT)^3 \rho^2 N_a^2 \ln^2(S_R)} \right) \right)} \quad (3.2)$$

avec  $\sigma$  l'énergie d'interface solide-liquide,  $M$  la masse molaire du solide,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue,  $\rho$  la densité du solide,  $N_a$  le nombre d'Avogadro et  $S_R$

le degré de sursaturation. Cette sursaturation est créée par l'addition d'un composé comme l'acide oxalique qui réagit chimiquement et produit une phase peu soluble des cations désirés. La cinétique de cette étape est très rapide et la taille des germes formés est très petite (nm).

Dès que des germes stables sont produits, les particules vont croître soit par addition continue d'espèces moléculaires pour former des monocristaux soit par agrégation de ces particules primaires. Dans le premier cas, la croissance cristalline est favorisée dans des conditions de faible sursaturation (où les vitesses de germination et de croissance sont faibles). Pour des taux de sursaturation élevés, le mécanisme de croissance est dominé par l'agrégation de très petites particules après une croissance initiale (10 à 50 nm). Le mécanisme de croissance influence fortement la forme finale de la particule.

Dans le cadre de notre étude, afin d'obtenir une grande densité de germes, le degré de sursaturation de la réaction de précipitation doit être élevé. Selon (69), le mécanisme de croissance supposé produire des particules homogènes est une courte et intense germination suivie d'une croissance moléculaire similaire à la formation des monocristaux (groupes de germes qui grandiraient à la même vitesse). Cette approche est applicable uniquement dans certains cas. La plupart du temps et pour les résultats obtenus, les particules monodisperses sont formées par agglomération aléatoire de nanoparticules primaires qui sont issues de la précipitation. La dispersion de ces nanoparticules étant instable, les petites cristallites s'agrègent pour former des particules plus grandes qui peuvent être sphériques, des plaques, des bâtonnets ou des cubes. La figure 33 schématise de façon générale les ensembles cités précédemment qui forment le précipité.



*Figure 33 : Schéma d'un précipité (70)*

Les agglomérats observés au microscope électronique à balayage et issus de la synthèse PD\_VB sont plus gros. Ils sont aussi plus durs. C'est ce qui a été constaté à partir des différents broyages (à mouvement planétaire et par attrition) effectués sur les poudres (annexe C). Ces broyages, en cassant les agglomérats, permettent de donner aux poudres une

plus grande aptitude au frittage. Cependant, cette étape contraignante pour une application industrielle peut engendrer de la pollution. C'est pourquoi des conditions de synthèse, où des agglomérats mous et petits se forment, sont à privilégier.

La synthèse PI\_VC a donc été choisie pour la suite de l'étude.

### 3.2 Obtention des oxydes

La calcination permet la décomposition de l'oxalate et la formation de l'oxyde.

L'étude de la calcination se fait au moyen de l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une analyse par chromatographie des phases gazeuses.

#### 3.2.1 Décomposition thermique

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sous air (débit 80 mL/min). Une cinquantaine de mg de poudre est introduite dans un creuset en alumine. La vitesse de chauffe est fixée à 5°C/min jusqu'à 1000°C. Seuls les phénomènes se produisant durant la montée en température sont enregistrés. La figure 34 illustre les courbes obtenues pour les oxalates PI\_VC (précipitation inverse et versement d'un coup).

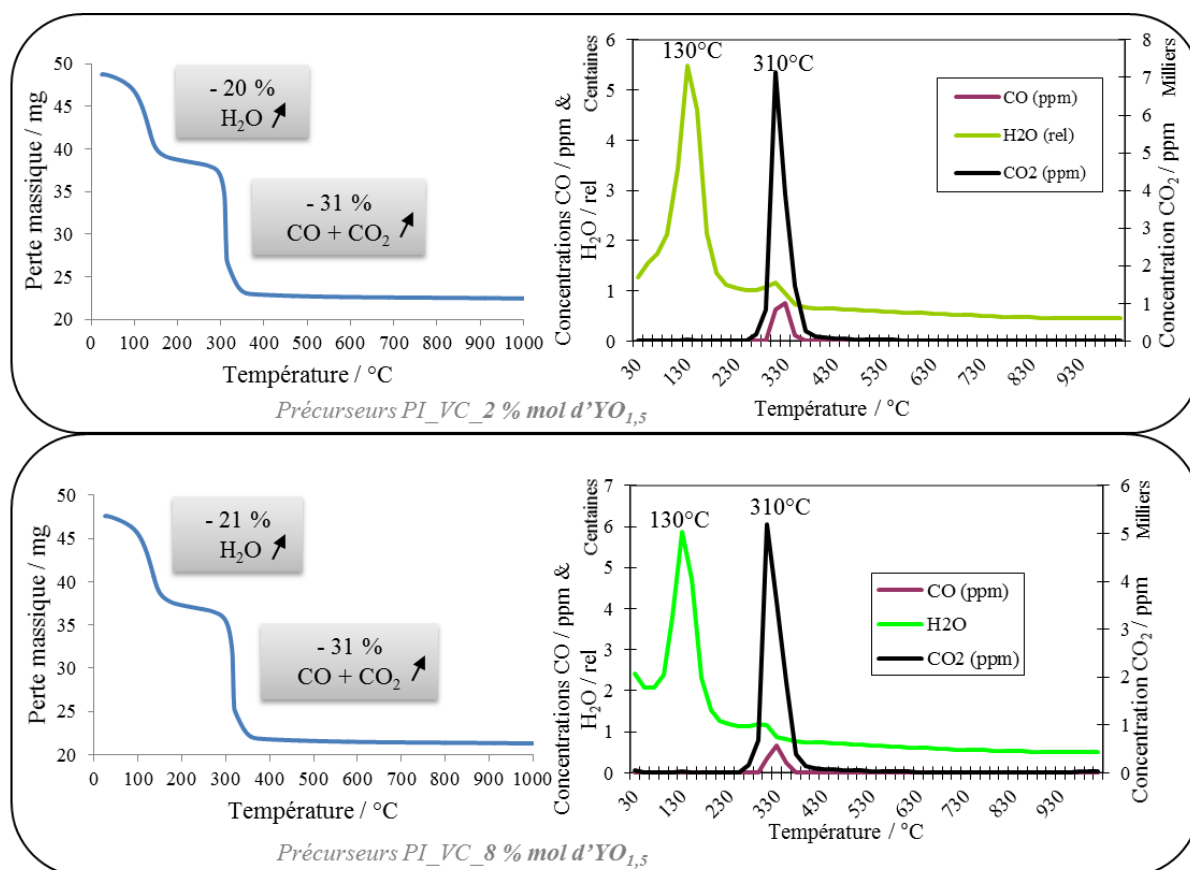


Figure 34 : Courbes ATG (à gauche) et courbes de suivi CO<sub>2</sub>-CO-H<sub>2</sub>O (à droite) des oxalates PI\_VC avec 2 % mol. d'YO<sub>1.5</sub> (en haut) et avec 8 % mol. d'YO<sub>1.5</sub> (en bas)

Les oxalates PI\_VC se décomposent en deux étapes successives. Ils perdent d'abord, progressivement, environ 20 % de leur masse au cours d'un premier phénomène autour de 130°C. Ensuite, une perte de masse supplémentaire d'environ 30 % est observée vers 310°C. A l'issue de ces deux étapes, les poudres sont stables thermiquement.

La composition chimique des oxalates laisse supposer une émission en eau et en dioxyde de carbone au cours de leur traitement thermique. La détection (relative) de l'eau par le chromatographe à la température de 130°C a permis de relier ce dégagement au premier phénomène thermique observé sur la courbe ATG. La perte de masse théorique (de 25 %) pouvant être calculée à partir de la composition chimique de la poudre avant séchage obtenue par diffraction des rayons X (figure 32) est en adéquation avec la perte de masse expérimentale pour 10 molécules d'eau. La détection du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> et du monoxyde de carbone CO se fait à une température de 310°C. Ce dégagement gazeux peut être relié au deuxième phénomène thermique observé sur la courbe ATG. La perte de masse expérimentale est en adéquation avec la perte de masse théorique (de 30 %) pouvant être calculée à partir des compositions chimiques des oxalates.

Les températures de décomposition des oxalates de cérium et d'yttrium sont respectivement de 350 et de 600°C (71). La présence d'un seul phénomène autour de 310°C (aucun phénomène observé à 600°C) sur la courbe ATG confirme bien que la solution solide est formée.

Au vu de ces résultats, la poudre PI\_VC est décomposée au-delà de 500°C. Afin de nous assurer qu'une calcination à une température de 500°C conduise bien à l'obtention de poudres d'oxydes mixtes  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ , des caractérisations ont été menées. Différents traitements thermiques ont aussi été réalisés sous air afin d'observer l'effet de la température de calcination sur les propriétés des poudres. Des caractérisations ont été menées afin d'évaluer la réactivité et la morphologie de chaque type de poudre.

### ***3.2.2 Caractéristiques des poudres obtenues***

Une étude structurale a été effectuée dans un premier temps par diffraction des rayons X sur les poudres calcinées pour vérifier la présence des phases et pour évaluer la taille des cristallites et le paramètre de maille des oxydes. Dans un second temps, la morphologie des poudres calcinées a été analysée par microscopie électronique à balayage.



### 3.2.2.1 Structure cristallographique

Les poudres ont été calcinées dans des creusets en alumine à 300°C, 400°C, 500°C, 700°C et 1000°C sous air pendant 6 heures. Les rampes de montée et de descente en température ont été fixées respectivement à 200°C.h<sup>-1</sup> et à 300°C.h<sup>-1</sup>.

La figure 35 illustre l'effet de la calcination sur les caractéristiques structurales des oxydes de composition étudiée (8 % mol. d'YO<sub>1,5</sub>). En effet, les pics de diffraction (comparés à ceux de CeO<sub>2</sub> (72)) deviennent d'autant plus fins que la température de calcination est élevée.

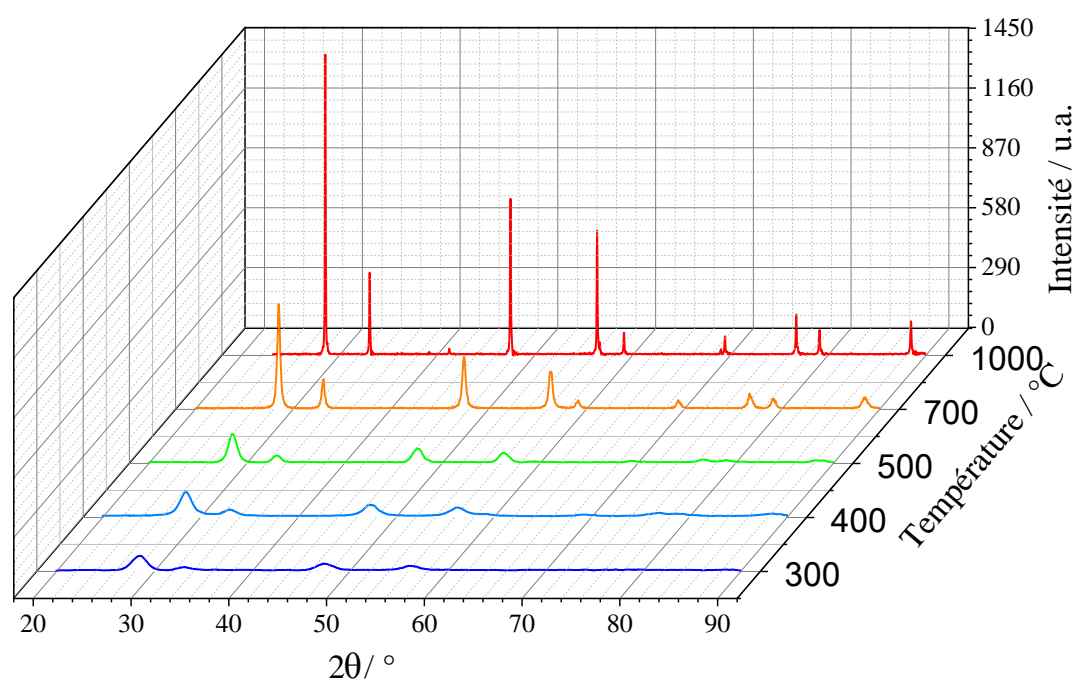


Figure 35 : Diagrammes de diffraction RX des poudres calcinées à 300, 400, 500, 700 et 1000°C sous air pendant 6 heures (oxalate PI\_VC\_8 % mol. d'YO<sub>1,5</sub>)

L'affinement des pics traduit l'augmentation en taille des cristallites avec la température du traitement thermique. Des tailles de cristallites ont été estimées à partir de la valeur moyenne de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (méthode décrite au paragraphe 2.5) pour les différentes poudres respectivement calcinées à 300°C, 400°C, 500°C, 700°C et 1000°C. Les résultats sont présentés à la figure 36 dans laquelle sont aussi reportés les résultats obtenus dans la littérature, les synthèses employées sont la méthode sol-gel pour (73) et la co-précipitation oxalique pour (74) (75) (76). La taille des cristallites augmente avec la température de calcination ; ce qui est cohérent avec les résultats obtenus dans notre étude.

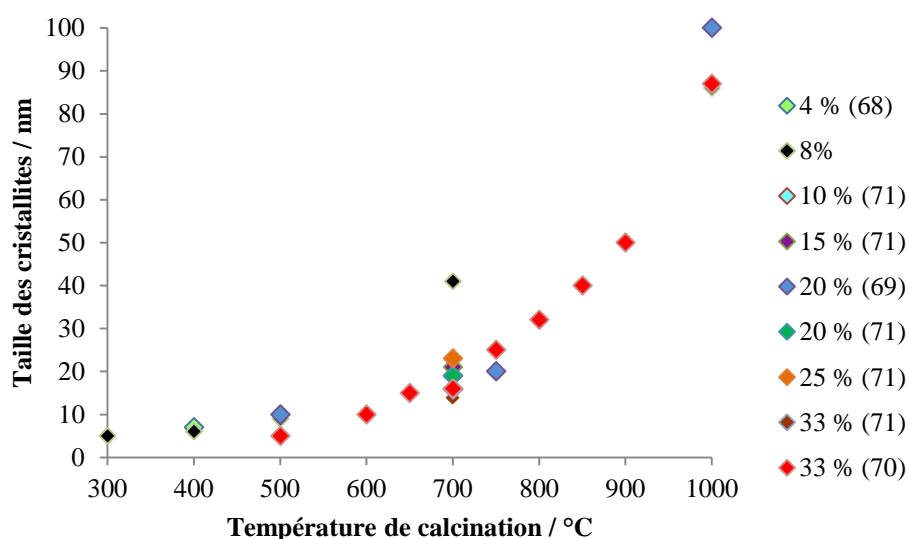


Figure 36 : Evolution de la taille des cristallites de la cérine yttrée en fonction de la température de calcination pour différents pourcentages molaires d' $YO_{1.5}$

### 3.2.2.2 Morphologie des poudres

La morphologie des poudres calcinées a également été observée par microscopie électronique à balayage (figure 37).

Quelle que soit la température du traitement thermique, les poudres conservent la morphologie des précipités à l'issue de la calcination. En effet, elles sont constituées par des agglomérats de bâtonnets microniques constitués de cristallites. La transformation de l'oxalate en oxyde peut donc être qualifiée de pseudo-morphique. Comme noté sur les images de la figure 37, les valeurs de surface spécifique des poudres diminuent avec l'augmentation de la température de calcination. Cette tendance est illustrée sur la figure 38. Nous pouvons observer une chute de la surface spécifique entre 700°C ( $47 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et 1000°C ( $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), indiquant une densification des agglomérats. Cette « densification » peut être observée sur l'image MEB de la poudre calcinée à 1000°C (figure 39). Cette image montre bien un agglomérat formé par des particules denses de quelques microns.

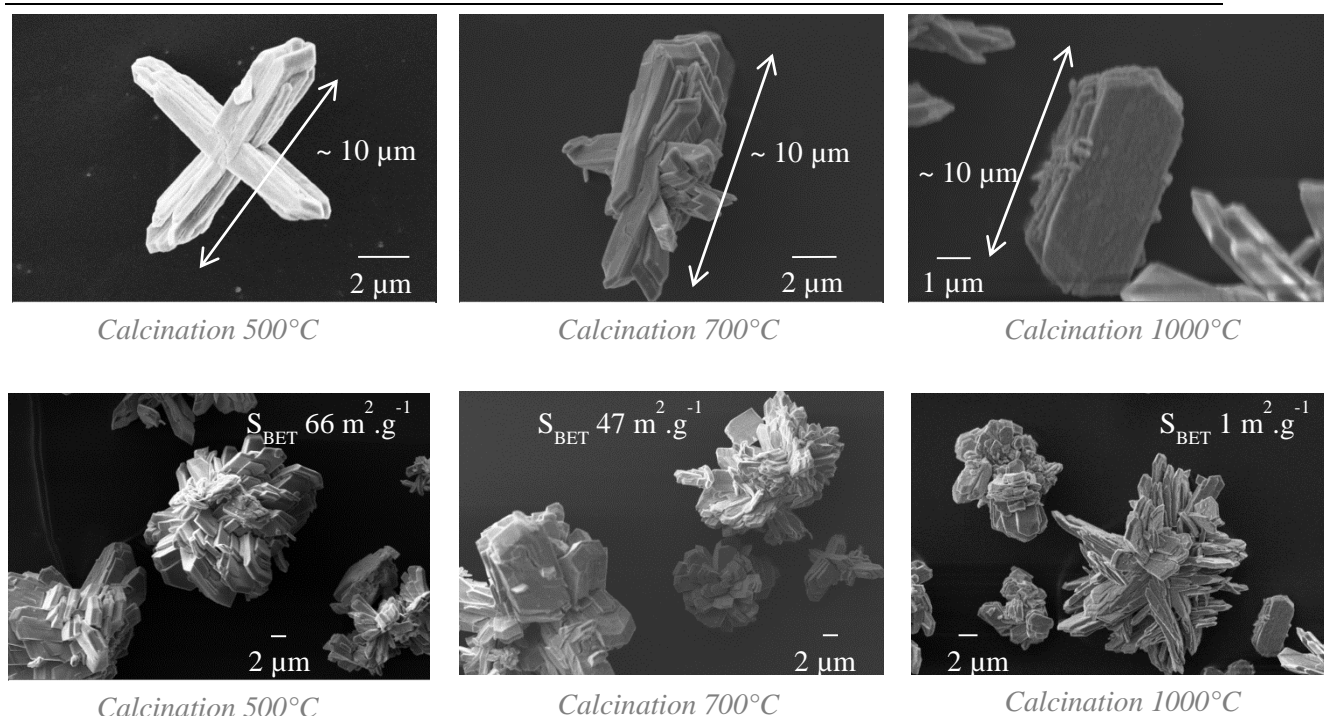


Figure 37 : Clichés MEB des oxydes issus de la synthèse PI\_VC avec 8 % mol. d' $YO_{1,5}$  calcinés à différentes températures

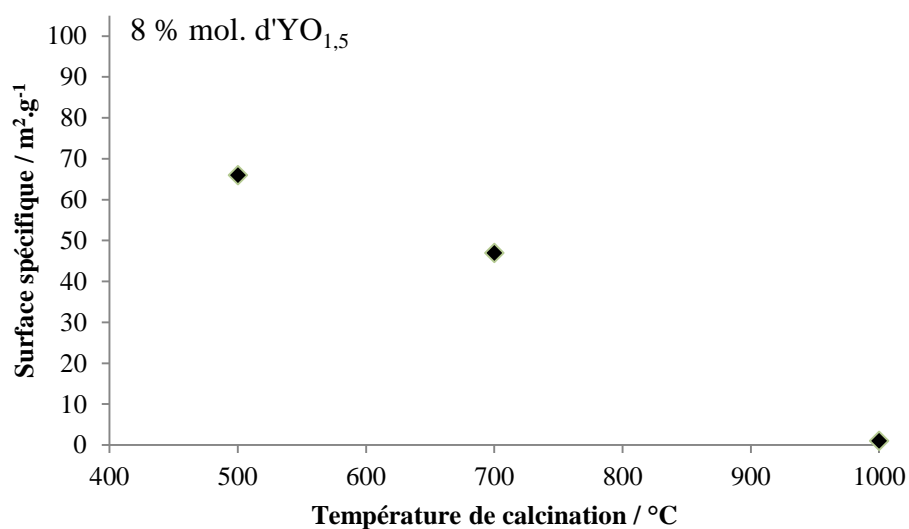


Figure 38 : Evolution de la surface spécifique de la cérine yttrée en fonction de la température de calcination pour l'échantillon contenant 8 % mol. d' $YO_{1,5}$

Parallèlement, des analyses EDS par microscopie électronique à balayage ont permis de vérifier la teneur en dopant des poudres de composition 2, 8 et 15 % mol. d' $YO_{1,5}$ . Le pourcentage molaire moyen a respectivement été évalué à 1,5 ; 6,3 et 12,1 % mol. d' $YO_{1,5}$  (avec une incertitude relative de 1 %).

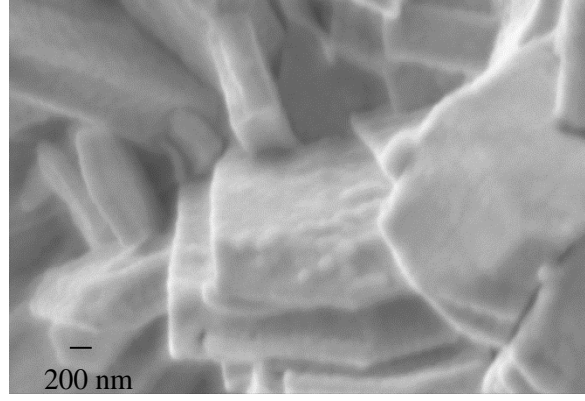


Figure 39 : Clichés MEB de l'oxyde calciné à 1000°C

### 3.2.2.3 Variation des paramètres de maille des oxydes mixtes $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$

Plusieurs propriétés comme la densité et le paramètre de maille sont dépendants des caractéristiques physiques et chimiques des matériaux. Dans une structure de type fluorine, les nombres de coordination pour les cations et les anions sont respectivement de 8 et de 4. Pour une structure fluorine idéale, le paramètre de maille est :  $a = \frac{4}{\sqrt{3}}(r_{cation} + r_{anion})$  avec  $r$  le rayon. Dans le cas d'un électrolyte avec dopage (et donc création de lacunes d'oxygène), la variation du paramètre de maille dépend de la taille du dopant (cations de valence inférieure) dans de nombreux cas et obéit à une relation linéaire comme la loi de Vegard (77).

Dans le cadre de notre étude, afin d'observer des pics plus fins exploitables sur les diffractogrammes des rayons X et donc déterminer de façon précise le paramètre de maille, un traitement thermique à 1000°C a été réalisé sur les poudres. Par ailleurs, les échantillons ont été analysés par EDS pour connaître le taux d'yttrium (cf. § 3.2.2.2) dans le but d'établir la densité théorique précise des échantillons. Les valeurs de paramètres de maille obtenus sont présentées à la figure 40.

Pour le système  $CeO_2-MO_{1,5}$ , une première étude se base sur un modèle « ion-packaging » (78) où le paramètre de maille est égal à :

$$a = \left\{ \frac{4}{\sqrt{3}} [xr_M + (1-x)r_{Ce} + (1-0,25x)r_O + 0,25xr_{V_O}] \right\} \times 0,9971 \quad (3.3)$$

avec  $r_M$  ;  $r_{Ce}$  ;  $r_O$  et  $r_{V_O}$  sont respectivement le rayon du cation dopant, le rayon de l'ion cérium, le rayon de l'ion oxygène et le rayon des lacunes d'oxygène et  $x$  est la fraction molaire du dopant  $MO_{1,5}$ .  $r_{V_O}$  et  $r_O$  sont respectivement égaux à 0,1164 nm et 0,138 nm (44). Les autres rayons sont donnés dans le tableau 3. 0,9971 est la constante qui prend en compte

la différence observée entre la valeur expérimentale obtenue dans (78) (5,4227 Å) et la valeur de la fiche JCPDS 34-394 (5,411 Å) (79) pour le paramètre de maille de la cérine pure.

Un deuxième modèle (80) définit le paramètre de maille comme :

$$a = 0,5413 + \sum_K (0,0220\Delta r_k + 0,00015\Delta z_k) m_k \quad (3.4)$$

avec  $\Delta r_k$  la différence entre le rayon des ions hôtes et dopants,  $\Delta z_k$  la différence de valence entre les cations hôtes et dopants et  $m_k$  la fraction du cation dopant qui est égal à :

$$m_k = \frac{n_k M_k}{100 + \sum_k (n_k - 1) M_k} \times 100 \quad (3.5)$$

$n_k$  est le nombre de cation dopant et  $M_k$  le pourcentage molaire du cation dopant (dans le cas d'un dopage à 3 % mol. d' $Y_2O_3$ ,  $n_k = 2$  et  $M_k = 3$ ).

La figure 40 regroupe les résultats théoriques obtenus pour ces deux modèles pour  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  ( $x=0, 4, 8, 12, 16, 20$  et  $24$  % mol.). Sur cette figure, sont ajoutés les résultats expérimentaux obtenus lors de cette étude et ceux de Muccillo (81) où l'élaboration a été faite par mélange des deux oxydes  $CeO_2$  et  $Y_2O_3$ .

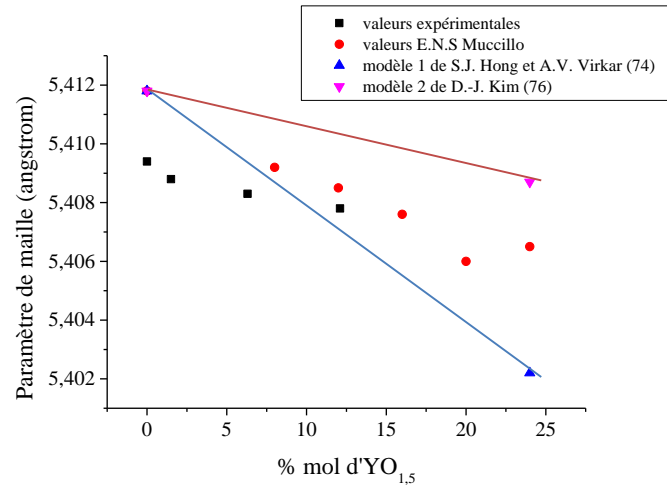


Figure 40 : Evolution du paramètre de maille en fonction du % mol. d' $YO_{1,5}$  pour les poudres élaborées dans le cadre de cette étude et comparaison avec les valeurs obtenues par Muccillo (81)

A partir des valeurs de paramètre de maille répertoriées dans le tableau 6, la densité calculée des échantillons peut être déterminée suivant l'équation :

$$d_{th} = \left( \frac{4}{N_a \times a^3} \right) [(1-x)M_{Ce} + xM_y + (2-0,5x)M_o] \quad (74) \quad (3.6)$$

avec  $N_a$  la constante d'Avogadro et  $M_i$  les masses atomiques des éléments.

Ainsi, les densités obtenues pour  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  avec  $x = 0, 2, 8$  et  $15$  % mol. sont reportées dans le tableau 6.

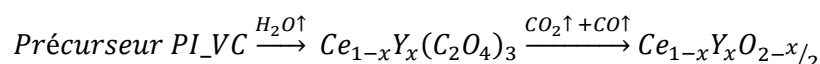
% mol. d'YO <sub>1,5</sub> théorique	0	2	8	15
% mol. d'YO <sub>1,5</sub> expérimental	0	1,5	6,3	12,1
paramètre de maille (Å)	5,4094	5,4088	5,4083	5,4078
densité théorique (± 0,005)	7,220	7,185	7,068	6,927

*Tableau 6 : Densités théoriques obtenues*

### 3.2.2.4 Discussion

L'ensemble de ces résultats obtenus, suite aux différentes analyses thermiques, a permis de dissocier les différentes étapes de décomposition de l'oxalate PI\_VC.

La décomposition thermique intervient en deux temps. La première étape consiste en une déshydratation progressive de la température ambiante jusqu'à 200°C. L'émission gazeuse H<sub>2</sub>O correspond à une perte de masse de 20 %. La seconde étape est associée à la cristallisation de l'oxyde. Observée vers 310°C, elle s'accompagne d'une perte de masse d'environ 30 % attribuée au départ des molécules de gaz (CO et CO<sub>2</sub>). Le schéma de décomposition est le suivant :



Les analyses réalisées par diffraction des rayons X et les observations faites par microscopie électronique à balayage ont révélé qu'à l'issue du traitement thermique, les poudres de  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  se présentent sous la forme d'objets de tailles microniques constitués de cristallites. Celles-ci sont d'autant plus grosses que la température de calcination est élevée. La réactivité des poudres peut être amoindrie avec la température du traitement thermique. C'est en effet ce qui a été constaté à partir des courbes de retrait (annexe D) de la synthèse PD\_VB (avec 0,5 % mol. d'YO<sub>1,5</sub>) où une plus grande aptitude au frittage est obtenue pour la poudre calcinée à plus basse température. Ainsi, la température de 500°C a été utilisée pour la suite.

## 3.3 Préparation de pastilles frittées

Les procédures et conditions opératoires utilisées pour la mise en forme et le frittage pour l'oxyde PI\_VC avec 8 % d'YO<sub>1,5</sub> seront d'abord présentées. L'étude du frittage sera ensuite élargie aux céramiques dopées à 0 %, 2 %, 8 % et 15 % en YO<sub>1,5</sub> pour évaluer l'influence du dopant sur les mécanismes de frittage.

### 3.3.1 Mise en forme

L'objectif de la mise en forme est d'obtenir un matériau cru suffisamment dense et homogène pour favoriser le frittage ultérieur. Dans le but d'établir les conditions optimales de mise en forme des échantillons par pressage, nous avons étudié l'influence de la pression uniaxiale sur les compacités des échantillons.

Les poudres de  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  peuvent être mises en forme relativement aisément dans la gamme de pression 70 à 500 MPa. A l'issue du pressage, les échantillons ont une tenue mécanique suffisante pour pouvoir être manipulées.

La figure 41a montre l'augmentation de la densité à cru avec la pression appliquée. Des densités de 2,71 et 3,66 (soient des densités relatives de 38 % et 52 %) sont obtenues en pressant respectivement des poudres de  $Ce_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$  sous 70 MPa et sous 500 MPa. La pression maximale pouvant être exercée sur les moules étant proche de 500 MPa, celle-ci a été retenue comme pression optimale pour la suite de l'élaboration.

La figure 41b décrit l'augmentation de la densité des échantillons crus pressés avec la température de calcination de la poudre. A pression identique, les densités à cru varient de 3,66 pour la poudre calcinée à 500°C (soit 52 % de densité relative), à 4,34 pour celle traitée à 700°C (soit 61 %). Bien que la densité à cru de la poudre calcinée à 500°C soit moins élevée, sa réactivité, estimée par la surface spécifique, reste une caractéristique avantageuse pour le frittage. Les courbes de retrait ont validé la meilleure aptitude au frittage de la poudre calcinée à basse température (annexe D).

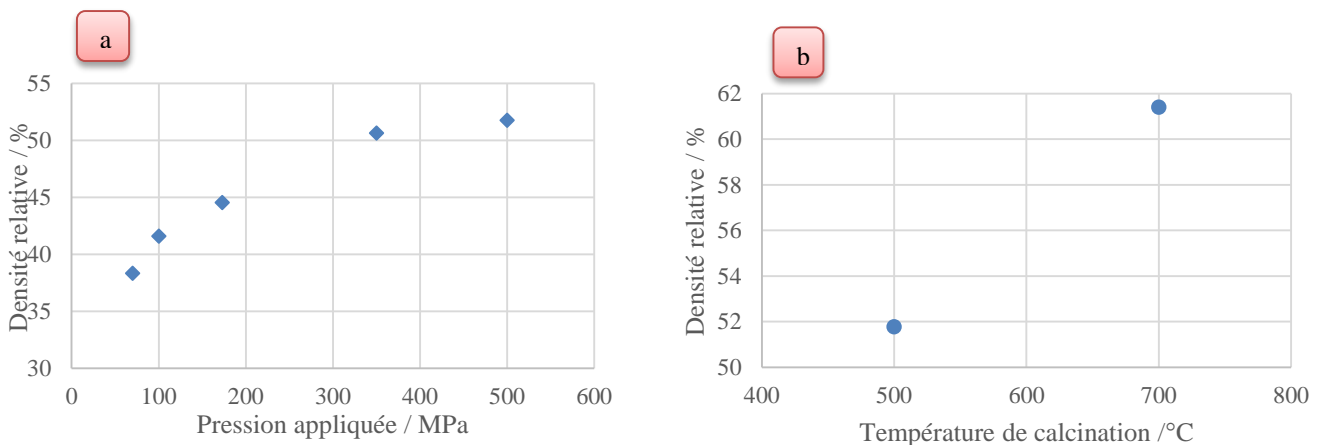


Figure 41 : Evolution de la densité à cru avec la pression appliquée (a) et avec la température de calcination (b)

### 3.3.2 Frittage

La figure 42 présente l'évolution du retrait en fonction de la température pour l'échantillon  $Ce_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$  jusqu'à 1550°C sous air avec un palier de 2 h. La courbe montre que le retrait démarre à 500°C et un changement de pente intervient vers 800°C. A partir de 800°C, un ralentissement du retrait jusqu'à 1550°C est observé. A 1550°C, le retrait continue pendant le palier (figure 42b). Le changement de pente observé vers 800°C peut être lié à la morphologie des poudres. Comme décrit dans le paragraphe 3.2.2.2, les poudres calcinées à 500°C forment des agglomérats poreux. Ces agglomérats se densifient lors du frittage. Nous avons, dans un premier temps, le frittage intra-agglomérat (entre 500 et 800°C) suivi, à partir de 800°C, du frittage inter-agglomérat.

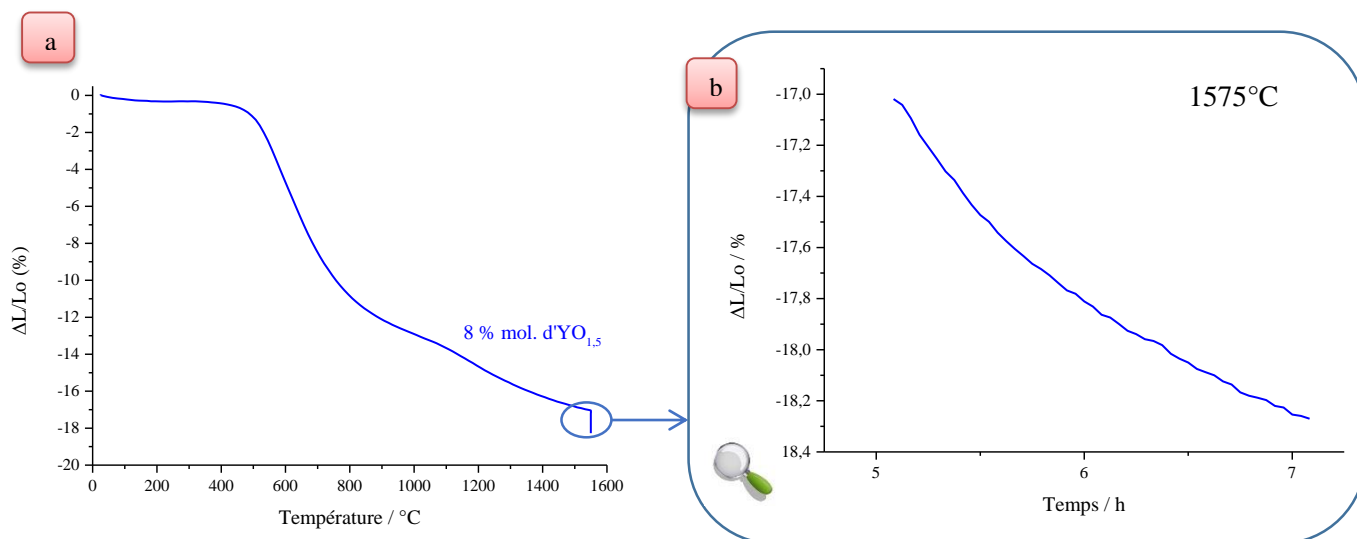


Figure 42 : Courbes de retrait en fonction de la température (a) et du temps (h) pour l'échantillon  $Ce_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$

La densité relative de l'échantillon après l'essai dilatométrique est de 94 %.

Afin de préciser les conditions de frittage, nous avons modifié les températures de frittage et les durées de palier entre 1500 et 1600°C dans un four tubulaire (montée 5°C.min<sup>-1</sup>). Le tableau 7 résume les conditions de frittage et les caractéristiques des pastilles obtenues.

Température de frittage (°C)	Durée palier (h)	Densité géométrique
1500	8	6,64 (soit 94 %)
1500	40	6,61 (soit 94 %)
1550	2	6,61 (soit 94 %)
1575	6	6,54 (soit 93 %)

Tableau 7 : Influence des conditions de frittage (montée à 5°C.min<sup>-1</sup>) sur la poudre 8 % mol. d' $YO_{1,5}$



Ces résultats révèlent la possibilité d'atteindre des densités de 6,64 dès 1500°C et 8 heures de palier (soient des densités relatives de l'ordre de 94 %).

En conclusion, tous les résultats présentés dans la suite de ce chapitre ont été obtenus pour des pastilles frittées dans les conditions suivantes :

- montée et descente :  $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$
- température du palier :  $1500^{\circ}\text{C}$
- durée du palier : 8 heures.

### *Influence de la teneur en $YO_{1,5}$ sur les caractéristiques des échantillons*

Le tableau 8 présente les densités obtenues pour les pastilles de différentes compositions. Les résultats montrent une faible influence du taux d' $YO_{1,5}$  sur les densités finales des échantillons.

Taux d' $YO_{1,5}$	Densité géométrique	Densité hydrostatique	Taille médiane $d_{50}$ en surface ( $\mu\text{m}$ )	Taille médiane $d_{50}$ au cœur ( $\mu\text{m}$ )
0 %	6,71 (93 %)	6,90 (96 %)	14	12
2 %	6,62 (92 %)	6,90 (96 %)	2,1	2
8 %	6,50 (92 %)	6,81 (96 %)	0,8	1,4
15 %	6,45 (93 %)	6,69 (96 %)	0,9	1

Tableau 8 : Densités et tailles des grains obtenues pour les pastilles de différentes compositions

Afin de pouvoir observer la microstructure des céramiques frittées, une observation de la surface des échantillons a été réalisée par microscopie (figure 43).

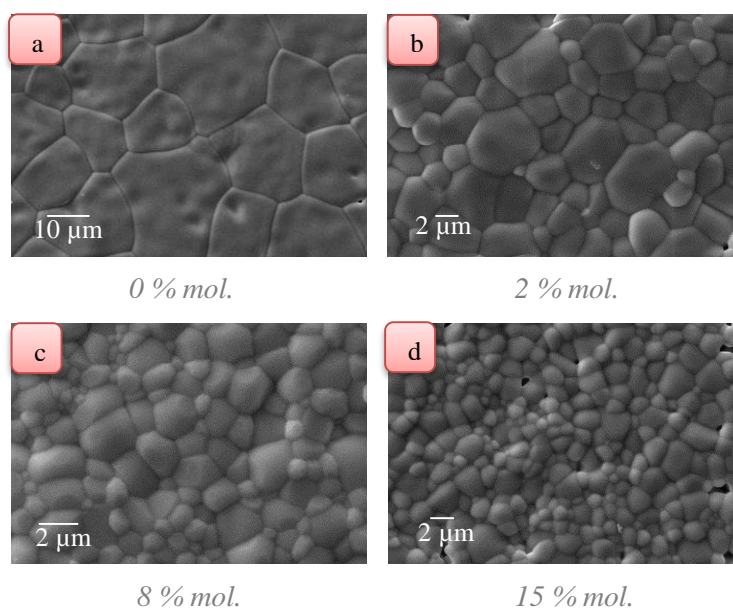


Figure 43 : Clichés MEB de la surface des échantillons : a) 0 % mol. ; b) 2 % mol. ; c) 8 % mol. et d) 15 % mol. d' $YO_{1,5}$

De ces images et selon la méthode décrite au paragraphe 3.3.2, la taille des grains peut être déterminée. Le tracé du contour des grains est représenté à la figure 44.

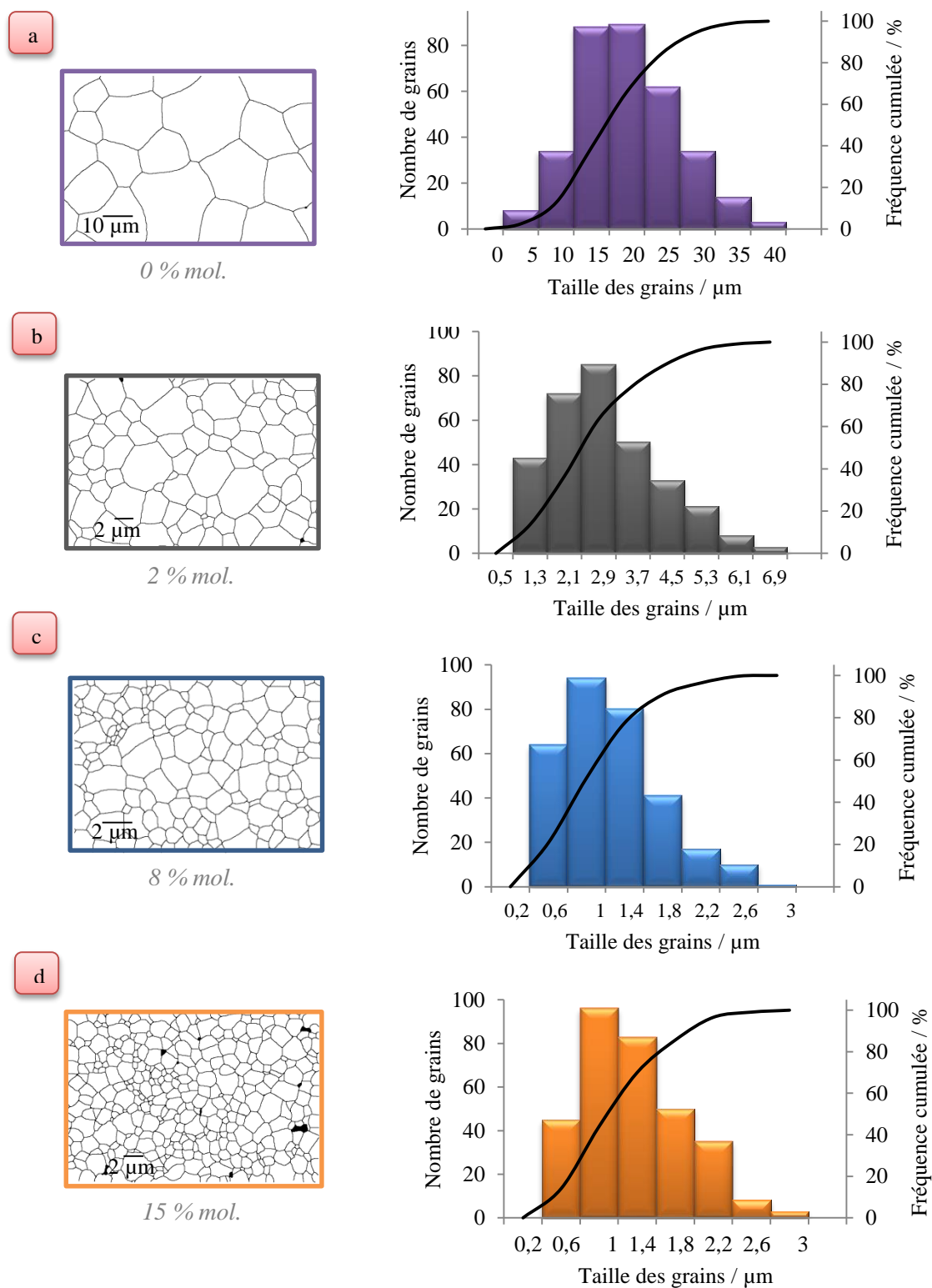


Figure 44 : Distribution en taille des grains en surface des pastilles et le traitement du cliché MEB présenté à figure 43 : a) 0 % ; b) 2 % ; c) 8 % et d) 15 % mol. d' $YO_{1,5}$

Les pastilles présentent des distributions granulométriques pour les compositions de 8 et 15 % mol. d' $YO_{1,5}$  de 0 à 3  $\mu m$  et pour le composé de cérine pure de 0 à 40  $\mu m$ . Le diamètre moyen des grains diminue fortement avec l'ajout de 2 % mol. d' $YO_{1,5}$  et évolue peu après (tableau 8).

### 3.4 Caractérisation électrique

La figure 45 présente les diagrammes d'impédance obtenus à 400°C, sous air, pour les échantillons à base de cérine contenant 0,5 ; 2 et 15 % mol. d' $YO_{1,5}$ .

Les diagrammes sont composés de deux demi-cercles. Le zoom (figure 45b) montre que l'amplitude du demi-cercle hautes fréquences diminue avec le taux de dopant. Sachant que ce demi-cercle représente les propriétés des grains (intragranulaire) c'est-à-dire les propriétés spécifiques du matériau, son amplitude diminue avec l'augmentation de la conductivité ionique de la cérine (augmentation du taux d'yttrium). Ce résultat est en accord avec les résultats présentés dans la littérature (82) (83). Le demi-cercle basses fréquences (figure 45a) est incomplet à 400°C dû à l'impédance très élevée à cette température de l'échantillon contenant 0,5 % mol. d' $YO_{1,5}$ . Donc en augmentant la température à 600°C (figure 46), nous pouvons observer la partie basses fréquences du diagramme. Ce demi-cercle peut être relié à la présence des joints de grains dans la céramique et dépend donc des conditions d'élaboration du matériau.

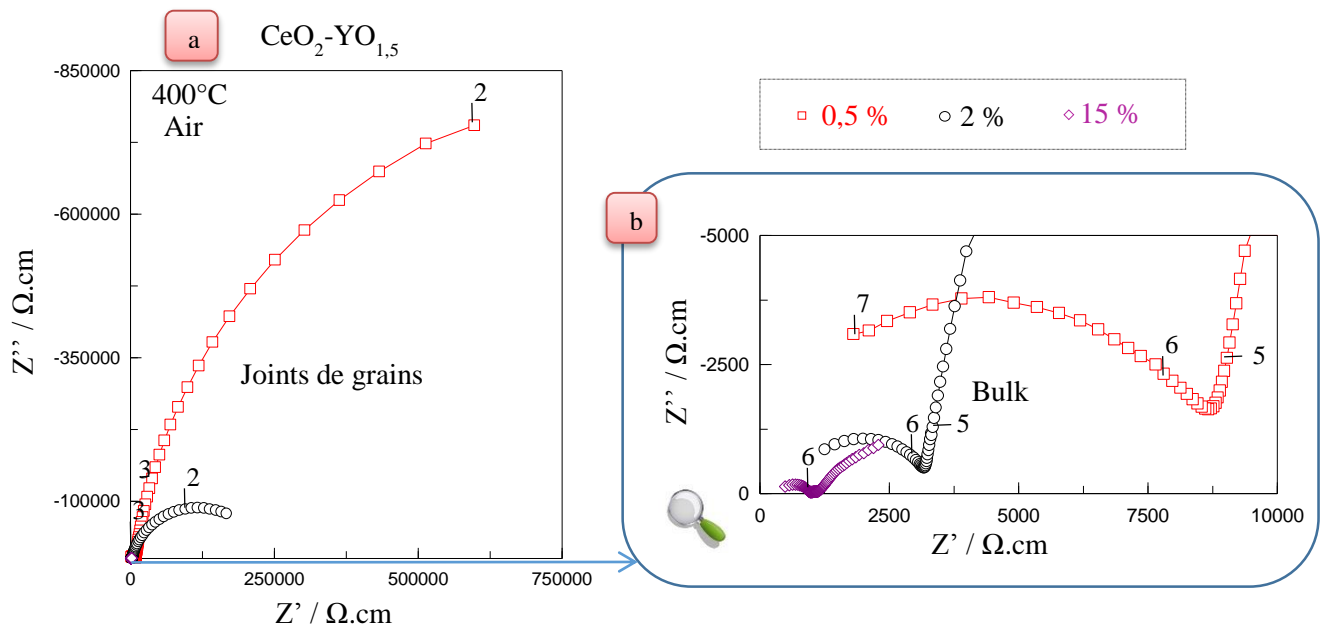


Figure 45 : Diagrammes d'impédance des composés  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  avec  $x=0,5$  ; 2 et 15 % mol. sous air à 400°C : a) aux moyennes fréquences et b) aux hautes fréquences

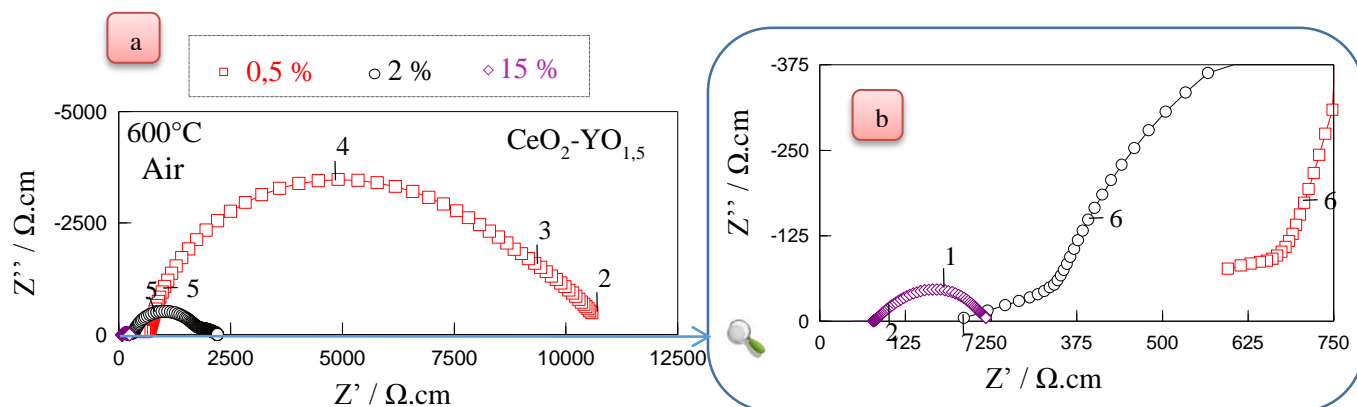


Figure 46 : Diagrammes d'impédance des composés  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  avec  $x=0,5$  ; 2 et 15 % mol. sous air à 600°C : a) aux moyennes fréquences et b) aux hautes fréquences

La très forte contribution des joints de grains diminue avec le taux de dopant, indiquant que l'influence des joints de grains diminue avec l'augmentation de la conductivité du matériau.

Afin d'évaluer l'influence du taux d'yttrium sur la conductivité électrique de la cérine, les diagrammes d'impédance ont été déconvolués en deux demi-cercles représentatifs du matériau (grains et joints de grains). La figure 47 présente la conductivité du grain en fonction du taux d'yttrium obtenu dans cette étude. Ces résultats ont été comparés aux travaux d'El Adham (82).

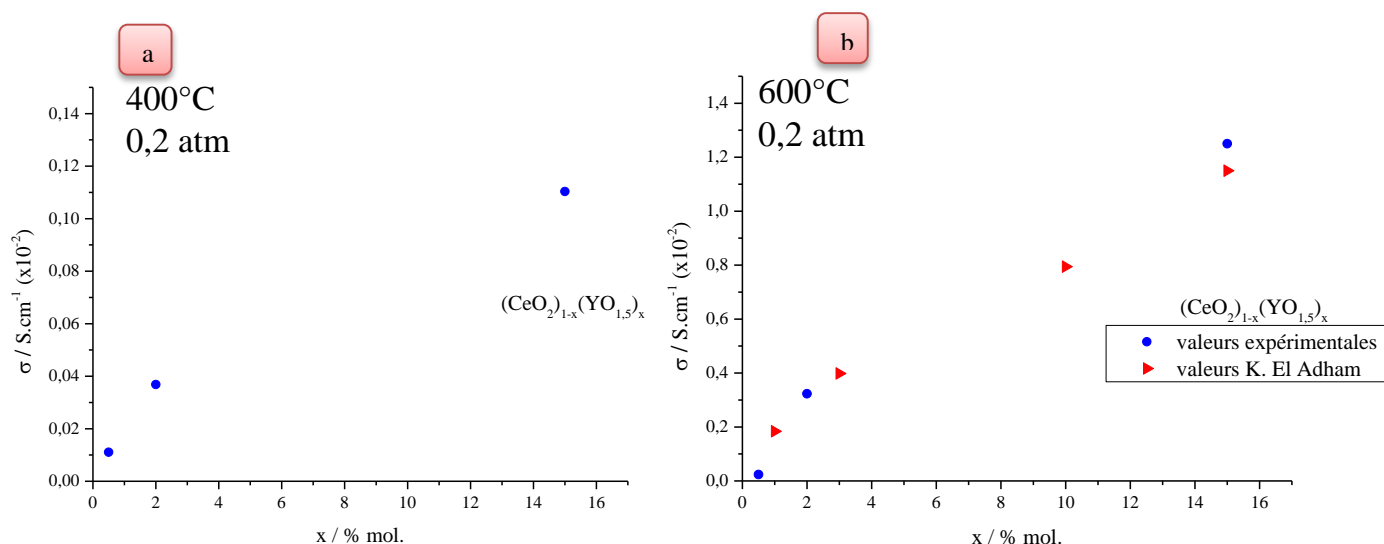


Figure 47 : Variation de la conductivité du bulk des composés  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  en fonction du taux d' $YO_{1,5}$  sous air à 400°C (a) et à 600°C (b) en comparaison avec les résultats d'El Adham (82)

La conductivité ionique augmente proportionnellement au taux de dopant et de façon approximativement linéaire à partir de quelques pourcents. Le même comportement a été observé par El Adham (82). Cet auteur a montré que la conductivité passe par un maximum pour une composition voisine de 15 % mol. d' $YO_{1.5}$ .

S'il y a une distribution aléatoire des porteurs et s'il n'y a pas d'interactions entre eux, la loi de variation de la conductivité ionique  $\sigma_i$  en fonction de la teneur en oxyde dopant est donnée par (84) :

$$\sigma_i = 2e\mu C \quad (3.7)$$

$e$  est la charge élémentaire ;  $\mu$  est la mobilité des porteurs et  $C$  la concentration en lacunes d'oxygène. La conductivité ionique est donc proportionnelle à la concentration des porteurs de charges. Cette proportionnalité est respectée jusqu'à 15 % mol. (figure 47).

La figure 48 présente la variation de la conductivité des grains pour les températures comprises entre 250 et 700°C.

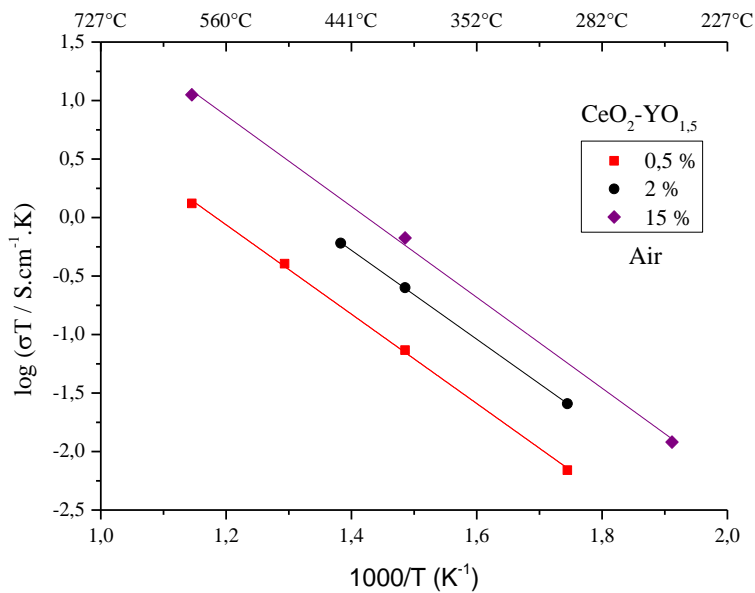


Figure 48 : Variation de la conductivité du bulk en coordonnées d'Arrhenius sous air

Des mesures rapides sans faire une étude exhaustive ont permis de confirmer l'évolution de la conductivité du matériau en fonction de la température. Les courbes d'Arrhenius obtenues sont linéaires dans l'ensemble des domaines de températures et de compositions étudiés. Ce comportement est en accord avec la littérature (82).

Les énergies d'activation trouvées sont respectivement pour 0,5 ; 2 et 15 % de 0,76 ; 0,75 et 0,77 eV. Ce qui est cohérent avec la littérature (82). En effet, El Adham a montré que l'énergie d'activation ne dépend pratiquement pas de la teneur en dopant entre 1 et 15 % mol. d' $YO_{1.5}$ . La valeur est minimale dans ce domaine et voisine de 0,71 eV.

Les figures 49 et 50 présentent les diagrammes d'impédance obtenus à 600°C sous différentes pressions partielles d'oxygène pour les échantillons à base de cériine contenant 2 et 15 % mol. d' $YO_{1.5}$  respectivement.

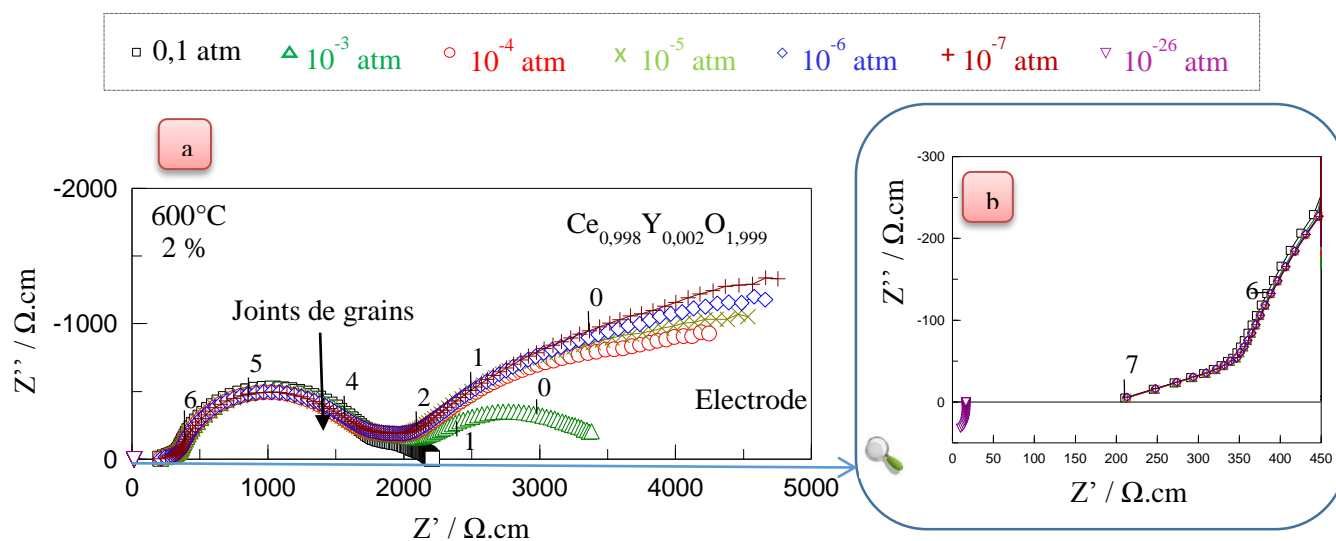


Figure 49 : Diagrammes d'impédance du composé  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  avec  $x=2$  % mol. à 600°C sous différentes pressions partielles d'oxygène : a) aux moyennes fréquences et b) aux hautes fréquences

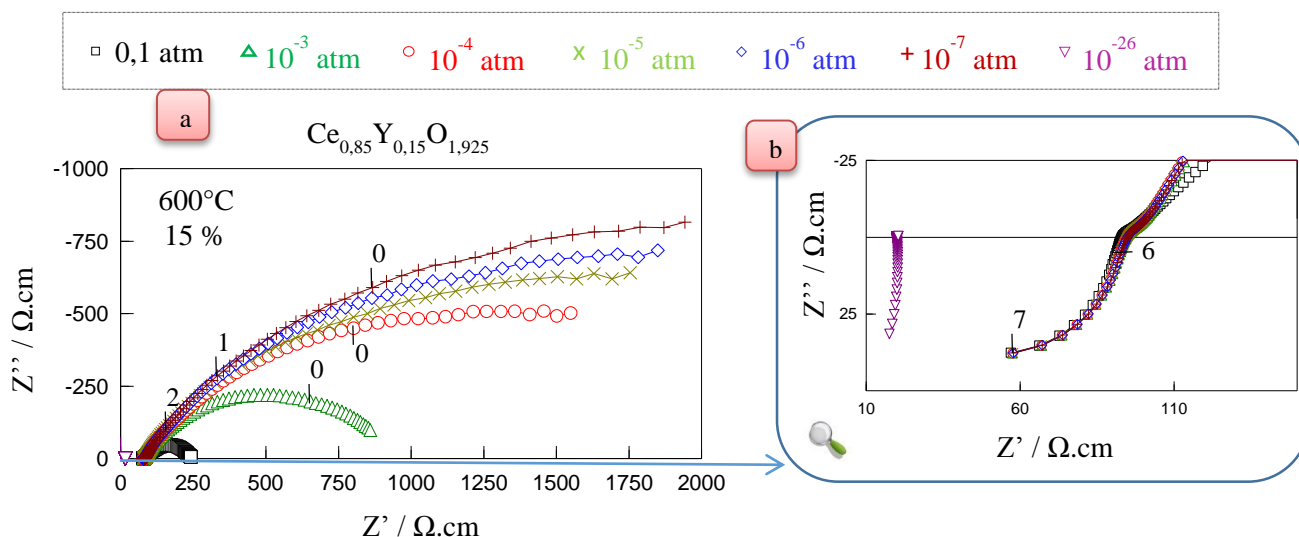


Figure 50 : Diagrammes d'impédance du composé  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  avec  $x=15$  % mol. à 600°C sous différentes pressions partielles d'oxygène : a) aux moyennes fréquences et b) aux hautes fréquences

Nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Entre  $0,1$  et  $10^{-7}$  atm, les demi-cercles associés à la contribution des joints de grains sont stables ;
- La partie bulk, dont les demi-cercles ne sont pas visibles à  $600^{\circ}\text{C}$ , ne varie pas entre  $0,1$  et  $10^{-7}$  atm. On observe les effets inductifs dus au montage et à la faible impédance des échantillons ;
- La partie du diagramme correspondante à la réaction d'électrode (basses fréquences) augmente avec la diminution de la pression partielle d'oxygène jusqu'à  $10^{-7}$  atm.
- Lorsque l'on soumet l'échantillon à une pression partielle d'oxygène de  $10^{-26}$  atm (sous hydrogène), le demi-cercle associé aux joints de grains disparaît complètement et la contribution du bulk a diminué. Elle passe de  $350$  à  $16\ \Omega\cdot\text{cm}$  (soit un rapport de  $22$ ) pour l'échantillon contenant  $2\ \%$  mol. d' $\text{YO}_{1,5}$ . Le même comportement est observé pour l'échantillon contenant  $15\ \%$  mol. d' $\text{YO}_{1,5}$ . De  $10^{-7}$  à  $10^{-26}$  atm, la contribution du bulk passe de  $78$  à  $16\ \Omega\cdot\text{cm}$  (soit un rapport de  $5$ ). Ceci correspond à la réaction de réduction de  $\text{Ce(IV)}$  à  $\text{Ce(III)}$ , qui introduit une conductivité électronique conduisant à l'augmentation de la conductivité totale observée sur la figure 51. L'échantillon contenant  $15\ \%$  mol. d' $\text{YO}_{1,5}$  est relativement moins sensible à la très faible pression partielle d'oxygène que celui avec  $2\ \%$  mol. d' $\text{YO}_{1,5}$ . Ceci traduit le comportement de la cérine dopée : plus le taux de dopant est important moins elle est réductible, montrant que le domaine électrolytique augmente avec le taux de dopage (paragraphe 1.3.3, (50)).

La figure 51 présente la conductivité du bulk en fonction de la pression partielle d'oxygène. L'augmentation de la conductivité aux faibles pressions partielles d'oxygène permet de vérifier l'apparition d'une conductivité électronique de type n dans les matériaux à base de cérine.

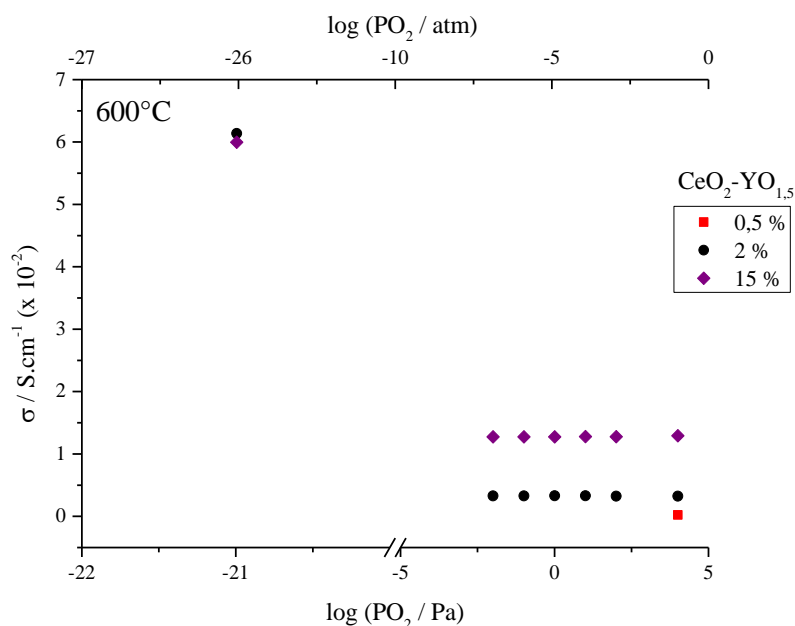


Figure 51 : Variation de la conductivité du bulk en fonction de la pression partielle d'oxygène des composés  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  pour différents taux de dopage à 600°C

## Conclusion

Des poudres de  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  ont été obtenues par décomposition thermique d'oxalates synthétisés par co-précipitation. Des expérimentations et caractérisations ont été menées dans le but de trouver les conditions optimales de synthèse et de traitement thermique pour l'élaboration de poudres réactives, pures et homogènes.

L'évolution des caractéristiques des précipités avec le mode de précipitation et le mode d'addition des réactifs a été étudiée. Il est apparu que le mode de précipitation (direct ou inverse) et le mode de versement (goutte à goutte ou rapide) influencent les caractéristiques physico-chimiques des précipités. Suivant les conditions de synthèse, des oxalates plus ou moins agglomérés peuvent être obtenus. Ces agglomérats formés de bâtonnets apparaissent moins imposants dans le cas d'une co-précipitation indirecte. Les bâtonnets, eux, semblent plus fins dans le cas d'un mode de versement rapide.

Le comportement en température a été ensuite analysé. Les poudres de  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  obtenues par décomposition thermique conservent la même morphologie que celle des oxalates dont elles sont issues. Il s'agit de poudres fines arrangées sous forme d'objets microniques constitués de particules nanométriques qui sont plus ou moins grandes suivant la température de calcination. Ces caractéristiques conditionnent la réactivité au frittage des



poudres. A l'issue du traitement thermique, les poudres sont exemptes de résidus de synthèse (nitrates, carbonates...).

Finalement, la compréhension des mécanismes de précipitation et de décomposition thermique a permis d'optimiser les conditions de synthèse et de calcination des oxalates. Des poudres de  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  à la fois réactives, pures et homogènes ont été obtenues par décomposition thermique à 500°C d'un oxalate synthétisé par co-précipitation indirecte.

Le mode de synthèse de la poudre constitutive du matériau noté « PI\_VC » (préparation indirecte avec addition des réactifs en une seule fois) a été utilisé pour la suite de l'étude, à savoir la mise en forme de matériaux crus et le frittage.

Les poudres ont été mises en forme par pressage avant d'être frittées. Le pressage uniaxial des poudres fines a permis l'obtention d'échantillons crus denses à 50 % environ de la densité théorique sous 500 MPa.

Les conditions de frittage pour la cérine dopée ont été optimisées. Un frittage à 1500°C pendant 8 heures (montée en 5°C.min<sup>-1</sup>) a permis d'obtenir des pastilles de densités hydrostatiques supérieures à 95 % avec une microstructure homogène (tailles des grains inférieures à 5 µm).

Les mesures électriques par spectroscopie d'impédance ont permis de vérifier le comportement principalement ionique de nos échantillons denses sous une atmosphère comprise entre 0,2 et 10<sup>-7</sup> atm. Le comportement de type n de la cérine dopée sous une atmosphère plus faible en oxygène (inférieure à 10<sup>-7</sup> atm) est bien connu (82). Il a aussi été noté une très forte contribution des joints de grains. Cette contribution diminue lorsque le taux d'YO<sub>1,5</sub> augmente. L'analyse de ce comportement de blocage sera approfondie dans le chapitre 5.

Le dispositif expérimental et les résultats des tests des pastilles  $Ce_{0,98}Y_{0,02}O_{1,96}$  dans le sodium sont présentés en annexe E. Les essais menés ont montré une mauvaise résistance des pastilles de cérine dopée avec Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'attaque par le sodium.

# Chapitre 4

---

## *Elaboration et caractérisation de céramiques $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$*

### *Sommaire*

<b>4.1</b>	<b>Synthèse de la poudre constitutive du matériau .....</b>	<b>86</b>
4.1.1	Protocole opératoire.....	86
4.1.2	Caractéristiques des oxalates .....	87
<b>4.2</b>	<b>Obtention des oxydes.....</b>	<b>88</b>
4.2.1	Décomposition thermique .....	88
4.2.2	Caractéristiques des poudres d'oxyde obtenues .....	91
4.2.2.1	Structure cristallographique.....	91
4.2.2.2	Morphologie des poudres .....	93
4.2.2.3	Variation des paramètres de maille des oxydes mixtes $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ .....	94
<b>4.3</b>	<b>Préparation de pastilles frittées.....</b>	<b>96</b>
4.3.1	Mise en forme.....	96
4.3.2	Frittage.....	97
<b>4.4</b>	<b>Caractérisation électrique.....</b>	<b>102</b>
	Conclusion.....	107

Ce quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux concernant l'élaboration et les caractérisations des poudres  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ . L'élaboration suit le protocole opératoire mis au point sur le matériau  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ . L'objectif est de voir si ces conditions expérimentales mènent aussi à l'obtention de poudres fines, pures et désagglomérées en vue d'obtenir des pastilles denses, homogènes avec de petits grains.

La première partie de ce chapitre présente les caractéristiques des précipités obtenus avec les conditions de synthèse établies dans le chapitre précédent. La deuxième partie concerne les poudres d'oxyde qui sont obtenues après décomposition thermique des oxalates synthétisés. La troisième partie donne les résultats expérimentaux obtenus lors de la mise en forme et du frittage.

## ***4.1 Synthèse de la poudre constitutive du matériau***

### ***4.1.1 Protocole opératoire***

La synthèse de la poudre constitutive du matériau s'effectue selon le mode opératoire choisi et mis au point dans le chapitre précédent.

Des réactifs de grande pureté ont été utilisés pour la synthèse. Ils sont répertoriés dans le tableau 5 (au chapitre 2).

Pour rappel, les solutions mères sont obtenues par dissolution des sels de nitrates métalliques (Th et Y) dans l'acide nitrique et la solution de l'agent précipitant par dissolution de cristaux de  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  dans de l'eau. La précipitation consiste en l'ajout direct et rapide du mélange des deux solutions mères dans la solution précipitante. Le précipité oxalate obtenu est isolé par centrifugation puis lavé et séché à l'étuve (à 90°C). Il est ensuite nécessaire de lui faire subir un traitement thermique de manière à le décomposer en oxyde. Les résultats obtenus lors de cette étape de calcination sont décrits dans le paragraphe 4.2. Avant et après ce traitement, la poudre est grossièrement désagglomérée à l'aide d'un mortier et d'un pilon.

Le précipité obtenu est caractérisé par DRX et MEB après les différentes étapes de lavage et de séchage afin de vérifier la structure et la morphologie de la poudre synthétisée.

### 4.1.2 Caractéristiques des oxalates

L'analyse structurale effectuée par diffraction des rayons X est illustrée à la figure 52a. Pour différentes compositions, les diffractogrammes apparaissent identiques.

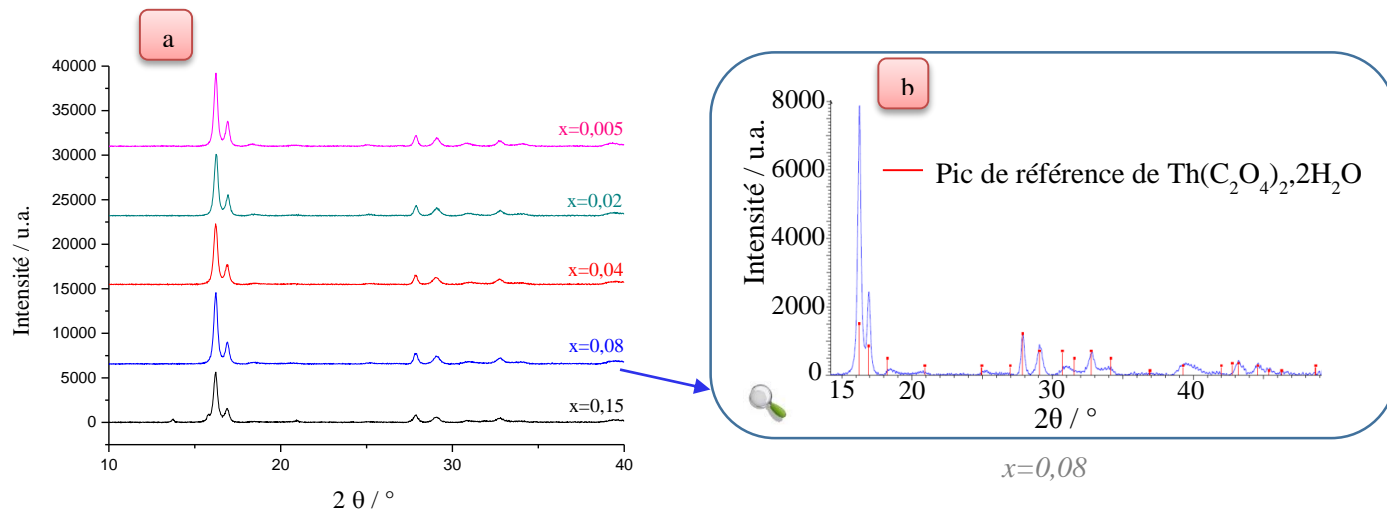


Figure 52 : Diffractogrammes RX des oxalates  $Th_{1-x}Y_x(C_2O_4)_{2-x/2} \cdot 2H_2O$  pour différentes compositions (a) et zoom sur le diagramme du composé avec  $x=8$  % mol. (b)

Le diffractogramme de l'oxalate à 8 % mol. d' $YO_{1.5}$  (figure 52b) révèle la présence de l'oxalate mixte  $Th_{1-x}Y_x(C_2O_4)_{2-x/2} \cdot 2H_2O$  en raison du léger décalage vers la droite des pics par rapport à la phase monoclinique de  $Th(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  (85).

D'un point de vue morphologique, les oxalates sont caractérisés par les surfaces spécifiques répertoriées dans le tableau 9.

% mol d' $YO_{1.5}$ théorique	0	0,5	1	8
Surface spécifique ( $m^2/g$ )	$4,5 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$

Tableau 9 : Analyse de la surface spécifique des oxalates élaborés

Les valeurs déterminées par la méthode BET indiquent que la surface est stable pour des taux de 0 et de 0,5 % mol. d' $YO_{1.5}$  et qu'elle diminue légèrement à partir de 1 %.

Les clichés de microscopie électronique à effet de champ illustrés sur la figure 53 montrent la morphologie du précurseur obtenu pour une composition de 8 % mol. d' $YO_{1.5}$ . Les poudres obtenues se présentent sous forme de plaquettes de formes arrondies d'environ 2  $\mu m$ .

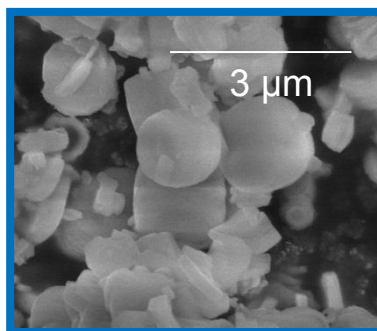


Figure 53 : Cliché MEB de l'oxalate avec 8 % mol. d' $YO_{1,5}$

## 4.2 Obtention des oxydes

L'étude de la calcination se fait au moyen de l'analyse thermogravimétrique (ATG). Cette analyse est complétée par une étude des diffractogrammes de rayons X à haute température et de la surface spécifique des poudres au cours de ce traitement thermique.

### 4.2.1 Décomposition thermique

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sous air. La vitesse de chauffe est fixée à  $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $1000^{\circ}\text{C}$ . Une trentaine de mg de poudre est introduite dans un creuset d'analyse en alumine. La figure 54 montre les courbes obtenues pour deux échantillons de composition 0,5 % mol. d' $YO_{1,5}$  et 8 % mol. d' $YO_{1,5}$ .

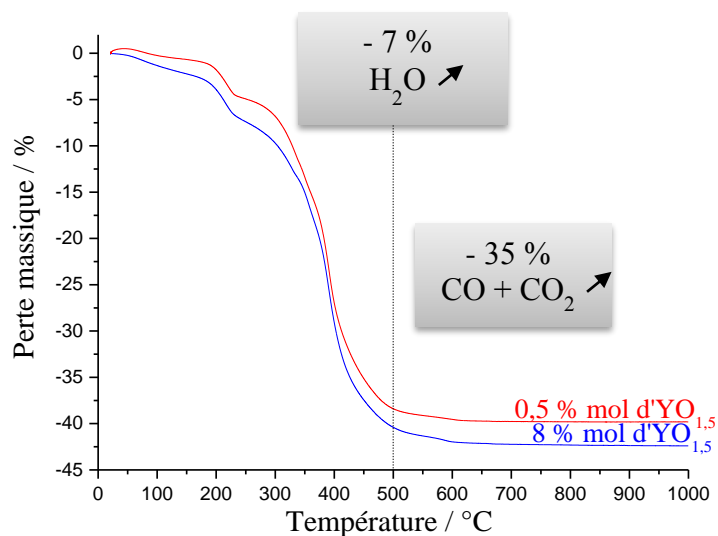
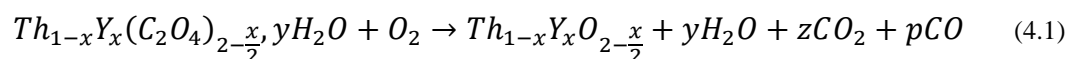


Figure 54 : Analyses thermogravimétriques (ATG) des composés contenant 0,5 et 8 % mol. d' $YO_{1,5}$

Comme cela a été observé pour l'élaboration de  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ , les oxalates se décomposent en deux étapes. Ils perdent d'abord progressivement 7 % de leur masse au cours d'un premier phénomène (associé à la déshydratation de l'échantillon) autour de 200°C. La perte de masse théorique (de 8 %) pouvant être calculée à partir de la composition chimique de l'oxalate obtenue par DRX est en adéquation avec la perte de masse expérimentale pour deux molécules d'eau. Ensuite, une perte de masse supplémentaire d'environ 35 % est observée vers 380°C. Ce phénomène est attribué au départ des molécules de gaz CO et CO<sub>2</sub>. A l'issue de ces deux étapes, les poudres d'oxydes sont stables thermiquement. Ainsi, l'équation qui régit le passage sous forme d'oxyde est donnée par :



Afin de suivre les structures cristallographiques des poudres au cours de ce traitement, une étude par diffraction des rayons X a été menée ; elle est représentée à la figure 55.

A 60°C, la structure cristallographique de l'oxalate mixte  $Th_{1-x}Y_x(C_2O_4)_{2-x/2} \cdot 2H_2O$  est conservée. La perte successive de deux molécules d'eau conduit à l'obtention de la forme monohydratée  $Th_{1-x}Y_x(C_2O_4)_{2-x/2} \cdot H_2O$  puis de la forme anhydre  $Th_{1-x}Y_x(C_2O_4)_{2-x/2}$  qui est amorphe. Avec l'augmentation de la température, l'absence de raies de diffraction montre l'amorphisation de la structure cristalline avec le départ des molécules de gaz CO et CO<sub>2</sub>. Cet état amorphe du solide persiste jusqu'à la cristallisation de l'oxyde mixte  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  vers 500°C.

Ainsi, d'après cet ensemble de diffractogrammes, le passage de la forme oxalate à l'oxyde interviendrait entre 350°C et 400°C, ce qui est cohérent avec la valeur (~380°C) déterminée par l'analyse thermogravimétrique.

Les surfaces spécifiques des poudres ont été mesurées. La variation de ces valeurs en fonction de la température de calcination est représentée à la figure 56 pour trois échantillons de compositions théoriques 0,5 ; 1 et 8 % mol. d' $YO_{1.5}$ . Le même type de variation de la surface spécifique a été observé pour le matériau  $Th_{1-x}Ce_xO_2$  (7).

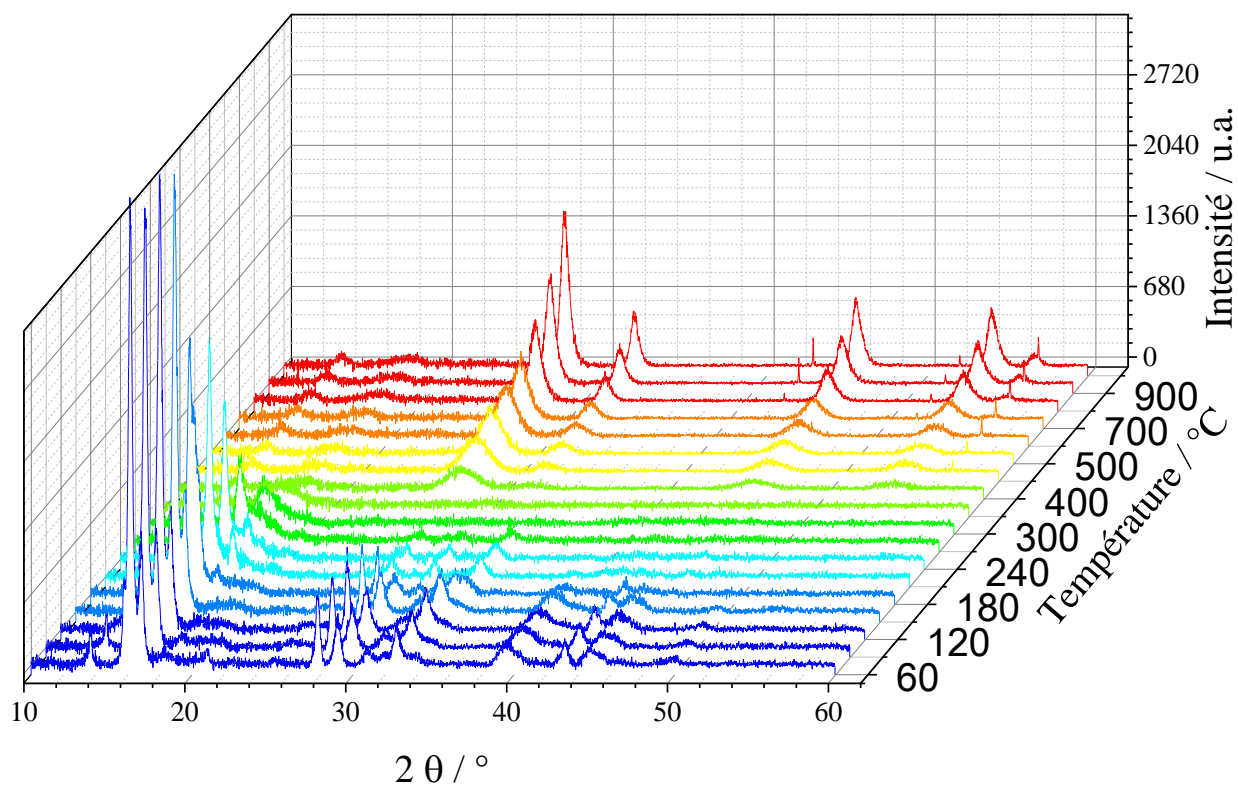


Figure 55 : Variation des diffractogrammes des rayons X en fonction de la température de calcination pour un échantillon avec 8 % mol. d' $YO_{1,5}$

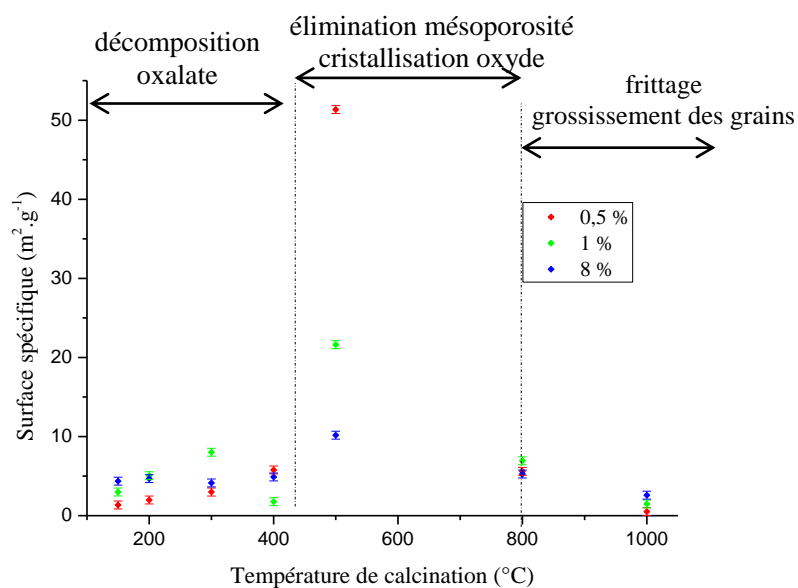


Figure 56 : Variation de la surface spécifique en fonction de la température de calcination pour des poudres de différentes compositions

De 150°C à 400°C, comme vu avec l'analyse thermogravimétrique (ATG), la décomposition des oxalates a lieu. La déshydratation des poudres et le départ des molécules de gaz CO et CO<sub>2</sub> induit dans le matériau la formation de défauts comme des mésopores (d'environ 3-5 nm) ou des fissures. Ceci se traduit par une augmentation de la surface spécifique. Ensuite, les mésopores formés disparaissent progressivement et l'oxyde cristallise. Lorsque la température de calcination est plus élevée, les grains grossissent, d'où la baisse de la surface spécifique observée à 800°C et à 1000°C.

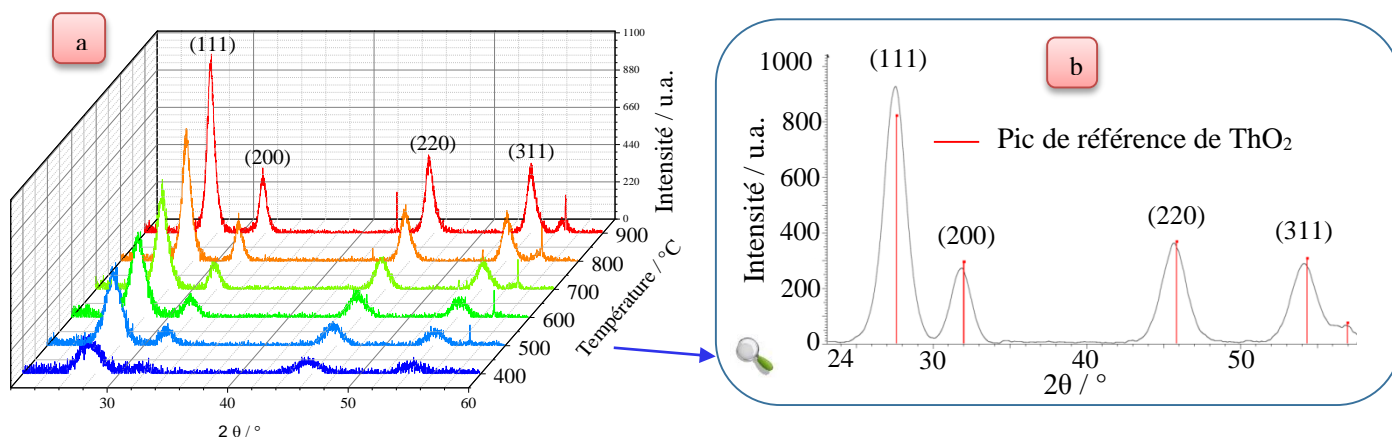
Afin de s'assurer qu'une calcination à la température de 500°C conduise bien à la formation d'oxydes mixtes, des caractérisations complémentaires ont été entreprises.

### **4.2.2 Caractéristiques des poudres d'oxyde obtenues**

Dans un premier temps, les propriétés structurales des poudres ont été analysées par DRX. Plusieurs températures ont été étudiées. Dans un second temps, la morphologie des poudres calcinées à 500°C a été étudiée par microscopie électronique à effet de champ.

#### **4.2.2.1 Structure cristallographique**

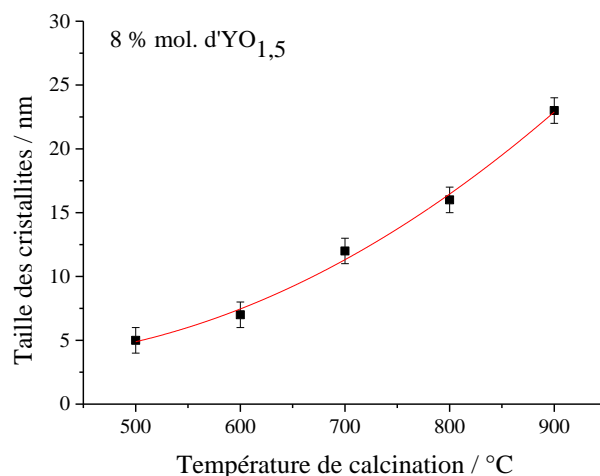
Les diffractogrammes obtenus pour les poudres calcinées à différentes températures sont présentés sur la figure 57.



*Figure 57 : Diffractogrammes des poudres avec 8 % mol. d' $YO_{1.5}$  calcinées à différentes températures sous air pendant 6 heures (a) dont la poudre calcinée à 500°C (b)*



Sur la figure 57a, une nette variation de la largeur des pics est observée. La diminution de la largeur des pics pour les poudres ayant subi une calcination à 800°C et 900°C est nettement visible : la taille des particules a donc augmenté. La formule de Debye-Scherrer (cf. paragraphe 2.3) a permis d'estimer cette variation. La variation de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température est présentée à la figure 58 pour la poudre de composition  $Th_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$ .



*Figure 58 : Variation de la taille des cristallites en fonction de la température de calcination pour la poudre de composition  $Th_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$*

La taille des cristallites augmente avec la température de calcination.

Ces valeurs sont cohérentes avec celles reportées par Ganesan et al. (40) où les tailles des cristallites des différentes poudres sont comprises entre 9 et 18 nm après calcination à 750°C pendant 2 heures.

Une analyse plus précise des pics de diffraction correspondant aux plans (111) et (200) a été faite pour deux poudres de compositions différentes (8 % et 15 % mol. d' $YO_{1,5}$ ) calcinées à 1000°C (figure 59). Ces pics ont été retenus en raison de leurs intensités et de leurs localisations à des valeurs de  $2\theta$  élevées. Pour ces deux échantillons, la forme symétrique des pics obtenus montre la formation d'une phase cristalline unique qui confirme ainsi la présence de solutions solides monophasées.

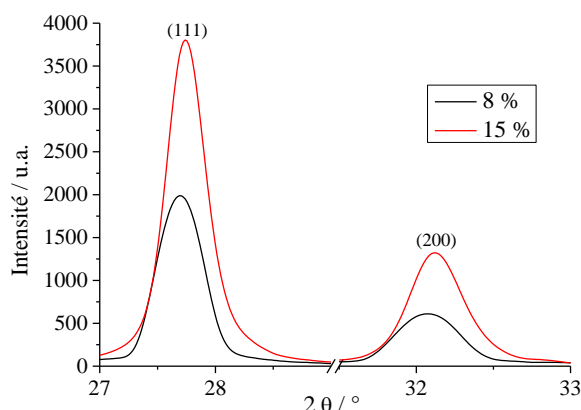


Figure 59 : Analyse des pics DRX correspondant aux plans (111) et (200) observés pour les oxydes mixtes  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  (avec  $x = 0,08$  et  $0,15$ ) calcinés à  $1000^{\circ}C$

#### 4.2.2.2 Morphologie des poudres

Les morphologies des poudres d'oxyde calcinées à  $500^{\circ}C$  obtenues par microscopie électronique à effet de champ sont représentées sur la figure 60 pour les poudres présentant un taux de dopage en yttrium de 0,5 %, de 1 % et de 8 % mol. théorique respectivement de gauche à droite.

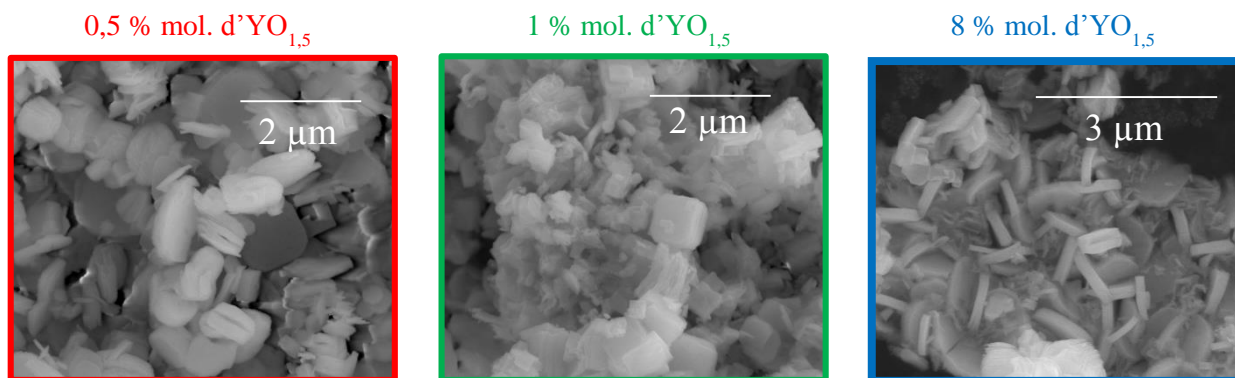


Figure 60 : Micrographies des poudres d'oxyde calcinées à  $500^{\circ}C$

Les poudres conservent l'apparence des précipités à l'issue de la calcination. En effet, elles se présentent sous forme d'amas de plaquettes de formes arrondies constituées de cristallites. La transformation de l'oxalate en oxyde peut donc être qualifiée de pseudo-morphique.

D'après l'ensemble de ces caractérisations, le traitement retenu pour la suite du procédé d'élaboration est donc une calcination pendant 6 heures sous air à la température de  $500^{\circ}C$ .

Des analyses EDS par microscopie à balayage à effet de champ ont permis la vérification de la teneur en  $YO_{1,5}$  dans les poudres. Ces résultats sont présentés à la figure 61. Le pourcentage moyen est respectivement de 0,4 ; 6,7 et 13 % pour les poudres de composition théorique de 0,5 ; 8 et 15 % mol. d' $YO_{1,5}$ . Par ailleurs, l'analyse de certains des filtrats par ICP-AES (Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) révèle de faibles quantités de l'élément Y en solution, ce qui confirme la précipitation non quantitative de l'yttrium.

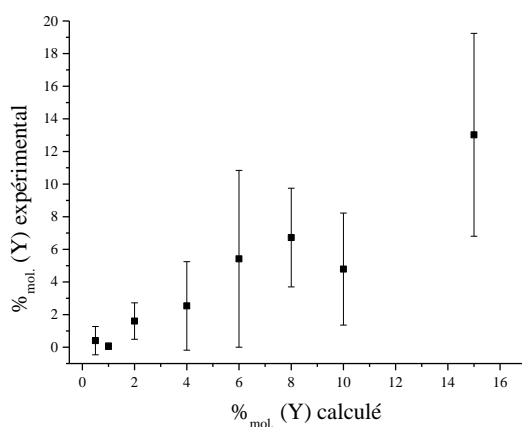


Figure 61 : Représentation des différentes teneurs en Y déduites des pointés EDS en fonction des teneurs théoriques

#### 4.2.2.3 Variation des paramètres de maille des oxydes mixtes

##### $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$

La détermination précise du paramètre de maille requiert de connaître la position des pics de Bragg des diffractogrammes de rayons X des échantillons. Comme les poudres synthétisées sont composées de particules très fines, les pics sont trop larges pour être utilisés. Nous avons donc fait un traitement thermique à 1000°C afin de faire grossir les cristallites et donc pouvoir observer des pics fins exploitables sur les diffractogrammes des rayons X.

La figure 59 présente les diffractogrammes obtenus pour deux compositions. Plus le taux de dopage est important, plus les pics de diffraction sont décalés vers les grands angles : le paramètre de maille diminue.

Les échantillons ont été analysés par EDS pour connaître le taux d'yttrium (résultats présentés au paragraphe 4.2.2.2) dans le but d'établir la densité théorique précise des échantillons. Les valeurs de paramètres de maille obtenus sont présentées à la figure 62.

Sur la figure 62, sont aussi présentés les résultats expérimentaux obtenus par Cosentino et Muccillo (86) où l'élaboration a été faite par la méthode sol-gel. Les valeurs

issues de deux modèles théoriques sont aussi reportées. Le premier (87) proposé par Ingel et Lewis et conçu pour les solutions solides  $ZrO_2/Y_2O_3$  pour une concentration supérieure à 12 % mol. donne l'équation suivante :

$$a = 0,1A \left\{ R_{Th} + R_O + \frac{\sum_k P_k M_k \Delta R_k}{100 + \sum_k M_k (P_k - 1)} \right\} \quad (4.2)$$

$R_O$  est le rayon ionique de  $O^{2-}$ ,  $R_k$  le rayon ionique de l'élément dopant,  $P_k$  est le nombre d'ions et A un paramètre relatif à la géométrie de la structure.

Cette équation peut se simplifier en considérant l'oxyde d'yttrium comme l'élément dopant par :

$$a = 0,1A \left\{ R_{Th} + R_O + \frac{PM\Delta R}{100 + M(P - 1)} \right\} \quad (4.3)$$

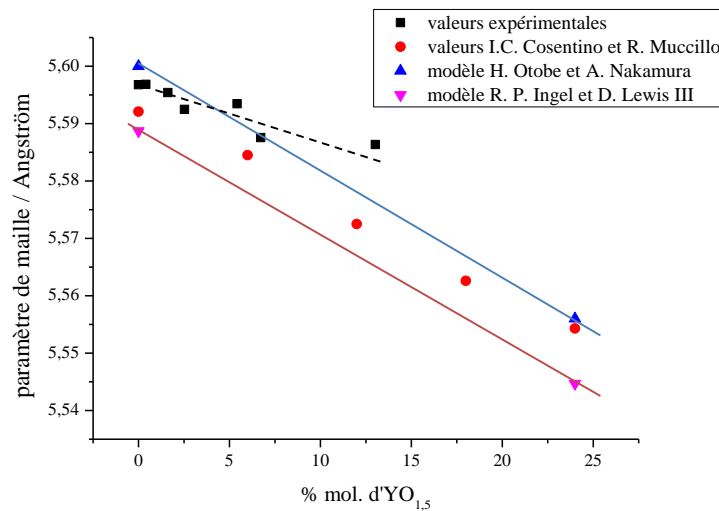
D'après les rayons ioniques donnés dans (44) et  $A = \frac{4}{\sqrt{3}}$  pour une structure cubique de type fluorine et  $P=2$  pour l'oxyde d'yttrium, l'équation 4.6 peut s'écrire :

$$a = 0,23094 \left\{ 2,42 - \frac{0,18 M}{100 + M} \right\} \quad (4.4)$$

Un second modèle (88) proposé par Otake et Nakamura pour un système  $M_{1-x}M'_xO_{2-x/2}$  ( $0 < x < 1$ ) donne l'équation suivante pour le paramètre de maille :

$$a = (1 - x)f_F + xf_C \quad (4.5)$$

avec x la fraction molaire de l'oxyde cubique,  $f_F(R_C)$  la courbe du paramètre de maille de  $MO_2$  en fonction du rayon du cation  $M^{4+}$  et  $f_C(R_C)$  la courbe utilisant les valeurs du paramètre de maille de  $M'O_{1,5}$  en fonction du rayon du cation  $M^{3+}$ , avec  $R_C = (1 - x)R_{M^{4+}} + xR_{M^{3+}}$ ,  $R_{M^{4+}}$  et  $R_{M^{3+}}$  sont donnés dans la table de Shannon (44).



*Figure 62 : Evolution du paramètre de maille en fonction du % mol. d' $YO_{1,5}$  pour les poudres élaborées dans le cadre de cette étude (■) et comparaison avec les valeurs obtenues par Cosentino (86)*

A partir des valeurs de paramètre de maille répertoriées dans le tableau 10, la densité calculée des échantillons peut être déterminée suivant l'équation :

$$d_{th} = \left( \frac{4}{N_a \times a^3} \right) [(1-x)M_{Th} + xM_y + (2-0,5x)M_o] \quad (4.6)$$

avec  $N_a$ , la constante d'Avogadro et  $M_{Th}$  et  $M_y$ , respectivement les masses atomiques du thorium et de l'yttrium.

Ainsi, les densités obtenues pour  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  avec  $x=0 ; 0,5 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8$  et  $15 \%$  mol. sont reportées dans le tableau 10.

% mol. $YO_{1,5}$ théorique	0	0,5	2	4	6	8	15
% mol. $YO_{1,5}$ expérimental	0	0,4	1,6	2,5	5,4	6,7	13,0
Paramètre de maille	5,5967	5,5968	5,5954	5,5924	5,5934	5,5875	5,5863
Densité ( $\pm 0,01$ )	10,01	9,98	9,92	9,88	9,70	9,67	9,31

Tableau 10 : Densités théoriques obtenues

### **4.3 Préparation de pastilles frittées**

Cette partie présente les résultats obtenus lors des deux étapes qui succèdent à celles de la préparation des poudres dans le procédé d'élaboration, à savoir la mise en forme et le frittage.

#### **4.3.1 Mise en forme**

La mise en forme des poudres fines sous forme de pastilles se fait à l'aide d'une presse uniaxiale. Ce pressage permet l'obtention de matériaux crus denses à environ 50 % de la densité théorique sous 500 MPa. Les échantillons présentent une tenue mécanique satisfaisante après l'éjection hors du moule. Pour l'échantillon contenant 8 % mol. d' $YO_{1,5}$ , une pastille crue a été observée au microscope. Les clichés sont présentés à la figure 63.

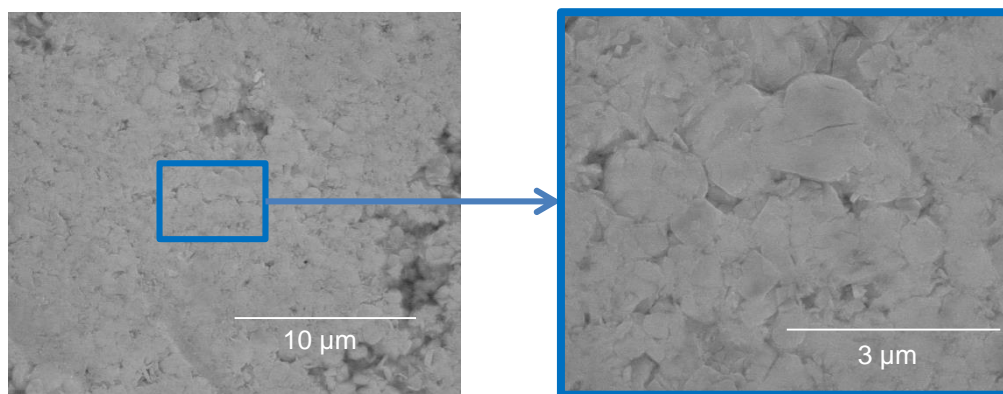


Figure 63 : Clichés MEB d'une pastille crue de composition  $Th_{0,82}Y_{0,08}O_{1,96}$

La densité à cru de ce comprimé est de 50 %. La forme de plaquettes des oxydes est retrouvée. La fraction de pores observée reste à éliminer lors de l'étape suivante, le frittage.

### 4.3.2 Frittage

La figure 64 présente l'évolution du retrait en fonction de la température pour trois échantillons de composition  $Th_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$ . La température finale est différente pour les trois essais : 1550°C, 1575°C et 1600°C. La montée en température est fixée à 10°C.min<sup>-1</sup>. La température de 1600°C étant la température maximale du dilatomètre, un palier de 10 min a été effectué. Pour les deux autres températures 1550°C et 1575°C, des paliers respectivement de 10 h et 8 h ont été réalisés.

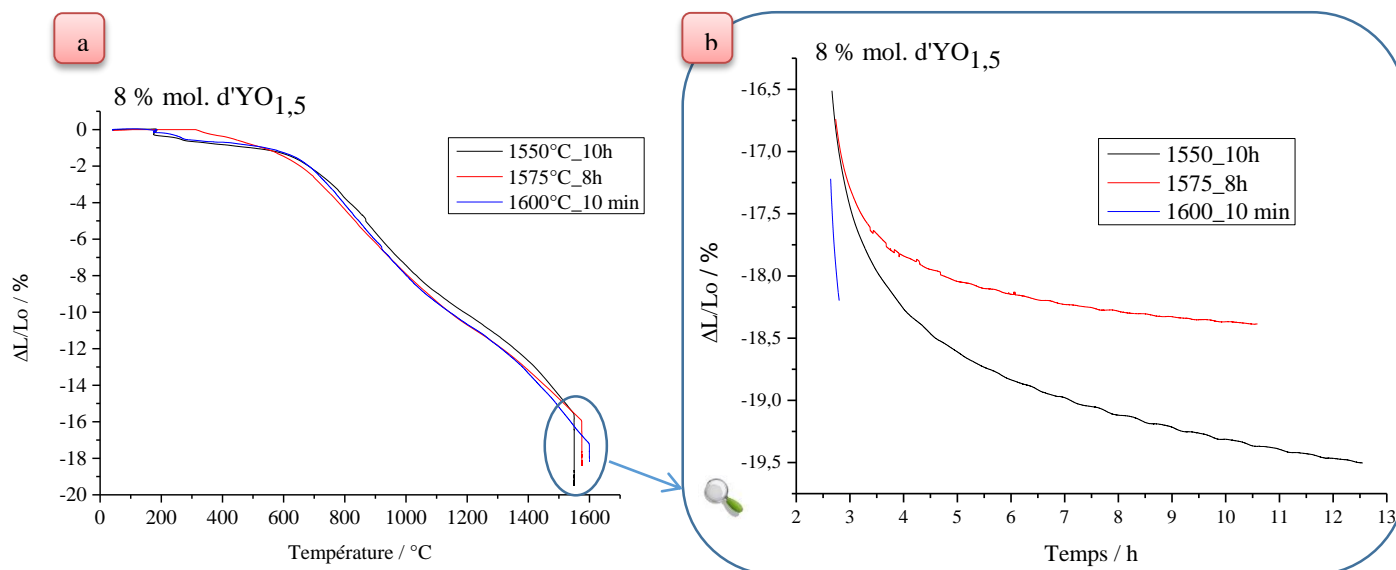


Figure 64 : Courbes de retrait en fonction de la température pour l'échantillon de composition  $Th_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$  (a) et retrait pendant le palier à la température finale (b)

Pour les trois échantillons, on peut observer une bonne reproductibilité des mesures. Les courbes montrent que le retrait démarre à environ 500°C et un changement de pente intervient vers 1000/1200°C. A partir de cette température, un ralentissement du retrait est observé. Le retrait continue pendant le palier (figure 64b). Le changement de pente observé vers 1000/1200°C peut être lié à la morphologie des poudres. Les poudres calcinées à 500°C forment des agglomérats poreux qui se densifient lors du frittage. Nous devons avoir, dans un premier temps, le frittage intra-agglomérats suivi du frittage inter-agglomérats.

Le tableau 11 résume les conditions de frittage et les caractéristiques des pastilles obtenues avec la poudre de composition  $Th_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$ .

Température de frittage	Durée du palier	Densité à cru	Densité géométrique après frittage	Densité pycnométrique après frittage
1550°C	10 h	4,64 (soit 48 %)	9,1 (soit 94 %)	9,50 (soit 98 %)
1575°C	8 h	4,70 (soit 49 %)	9,62 (soit 99 %)	9,58 (soit 99 %)
1600°C	10 min	4,84 (soit 50 %)	8,75 (soit 90 %)	9,38 (soit 97 %)

*Tableau 11 : Influence des conditions de frittage (montée à 10°C.min<sup>-1</sup>) sur la poudre 8 % mol. d'YO<sub>1,5</sub>*

Ces résultats montrent qu'il est possible d'atteindre une densification quasi totale (99 %) à une température de frittage de 1575°C avec un palier de 8 heures.

La figure 65 compare la courbe de retrait de l'échantillon  $Th_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$  avec celles obtenues pour les échantillons contenant 0,5 et 15 % mol. d'YO<sub>1,5</sub>. La température finale est pour les trois essais de 1575°C avec un palier de 8 heures. La montée en température est fixée à 10°C.min<sup>-1</sup>.

Le taux d'yttrium présente peu d'influence sur la courbe de retrait. Dans ce cas, la morphologie des poudres qui est similaire quel que soit le taux d'yttrium semble être à l'origine de ce profil de frittage. L'écart d'amplitude du retrait observé à la figure 65b est dû à la différence entre les densités à cru de départ ; la densité à cru de l'échantillon  $Th_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}$  étant plus faible.

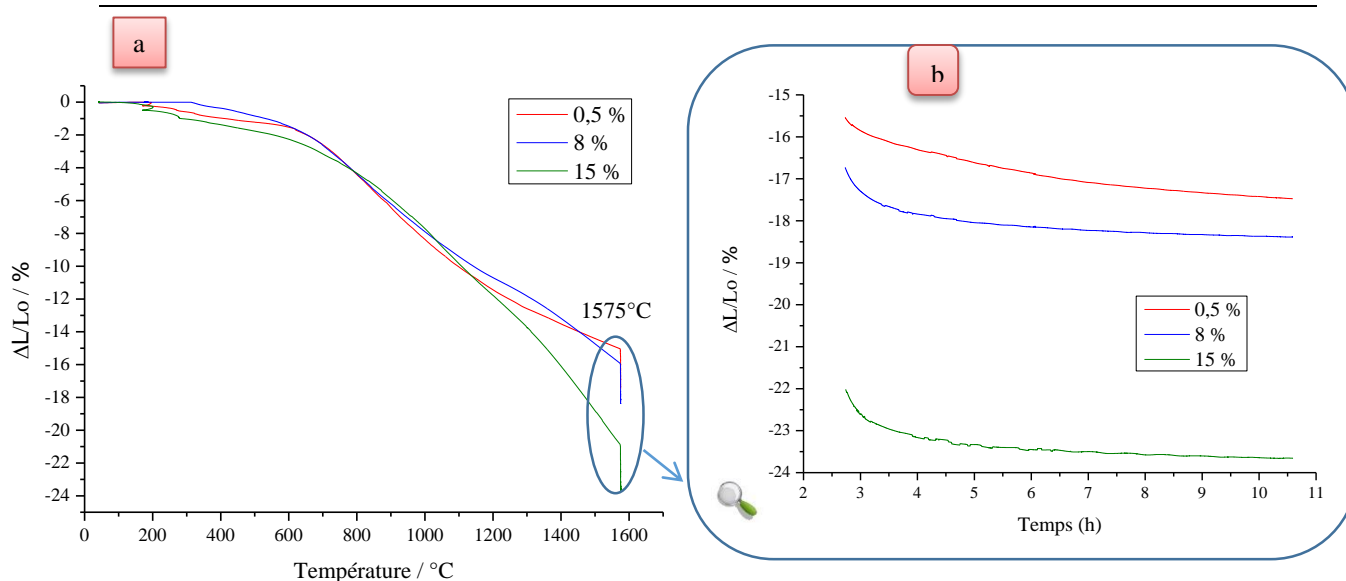


Figure 65 : Courbes de retrait en fonction de la température pour les échantillons de composition  $Th_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$ ,  $Th_{0,995}Y_{0,005}O_{1,9975}$  et  $Th_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}$  (a) et retrait pendant le palier à la température finale (b)

Les tableaux 11 et 12 présentent les densités obtenues pour les pastilles de différentes compositions.

Composition attendue	Densité à cru	Densité géométrique après frittage	Densité pycnométrique après frittage
0,5 % mol.	5,33 (soit 55 %)	9,56 (soit 95 %)	9,53 (soit 95 %)
15 % mol.	4,51 (soit 48 %)	9,13 (soit 98 %)	9,06 (soit 97 %)

Tableau 12 : Densités avant et après l'étude dilatométrique

Afin de pouvoir observer la microstructure des céramiques frittées obtenues, une observation en surface et à cœur des échantillons a été réalisée par MEB (figure 66).

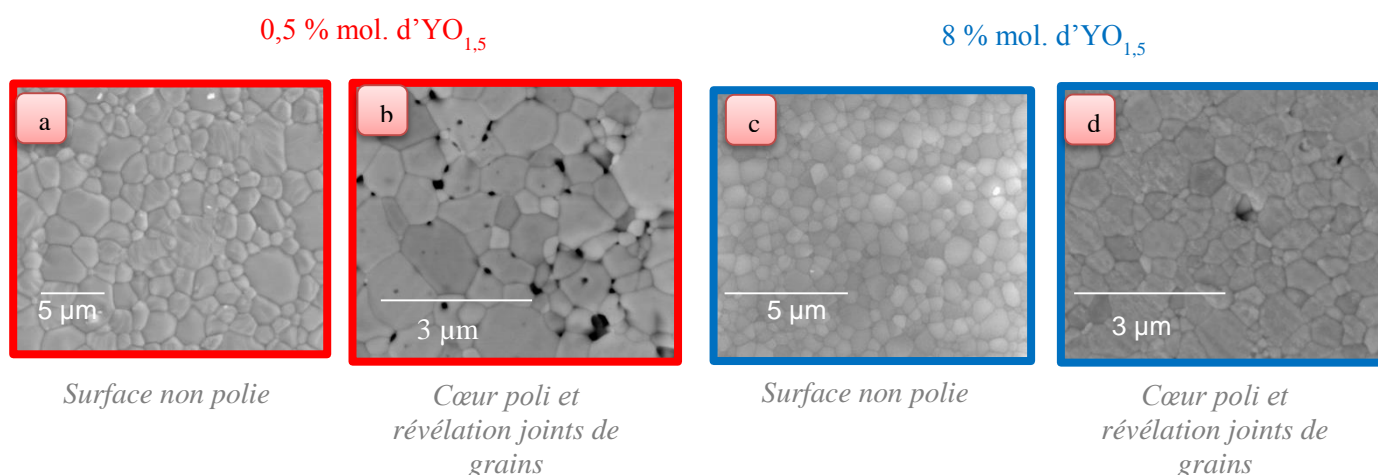


Figure 66 : Clichés MEB en surface et à cœur des pastilles : a) surface et b) cœur pour l'échantillon à 0,5 % mol. d' $YO_{1,5}$  ; c) surface et d) cœur pour l'échantillon à 8 % mol. d' $YO_{1,5}$



L'observation au MEB révèle des microstructures bien densifiées, en accord avec les densités répertoriées dans le tableau 12. La distribution en taille établie à partir de 300 grains environ, observés sur plusieurs clichés MEB, et le traitement de l'un de ces clichés sont présentés sur la figure 68.

Les pastilles présentent des distributions granulométriques assez larges, de 0,14 à 3  $\mu\text{m}$  pour la poudre à 0,5 % mol et de 0,14 à 1,2  $\mu\text{m}$  pour la poudre de composition 8 % mol. d' $YO_{1,5}$ . A partir de ces données expérimentales, on peut déterminer le diamètre médian  $d_{50}$  des grains. Le tableau 13 regroupe les résultats obtenus.

Echantillons	0,5 % mol.		8 % mol.	
	Surface	Cœur	Surface	Cœur
Diamètre médian $d_{50}$ (en $\mu\text{m}$ )	1,35	0,47	0,45	0,44

Tableau 13 : Diamètre médian des grains

Le diamètre médian des grains pour l'échantillon à 8 % mol. d' $YO_{1,5}$  semble homogène et autour de 450 nm que ce soit en surface ou au cœur des échantillons. Cependant, en surface de l'échantillon à 0,5 % mol. théorique d' $YO_{1,5}$ , une taille de 1,3  $\mu\text{m}$  est constatée. Aucune tendance nette ne permet de relier les valeurs de taille des grains à la composition des échantillons.

La figure 67 montre la répartition du pourcentage du cation  $Y^{3+}$  (méthode décrite au § 2.7) dans une pastille crue et frittée de composition théorique 15 % mol. d' $YO_{1,5}$ . La pastille frittée présente une meilleure homogénéité que la pastille crue.

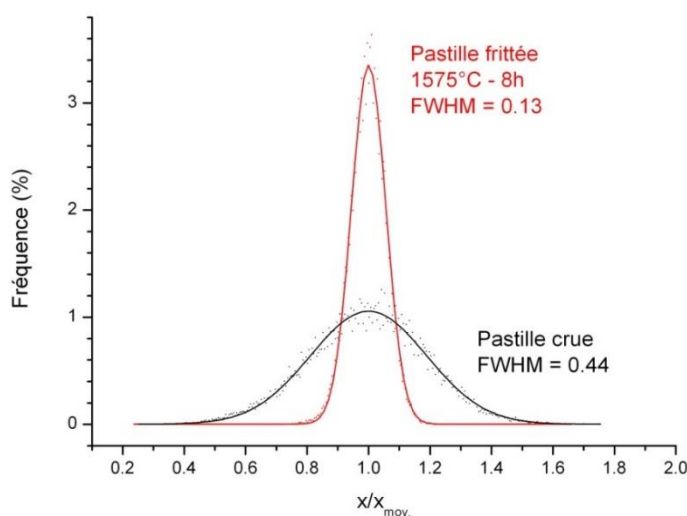


Figure 67 : Répartition du pourcentage d' $Y^{3+}$  dans une pastille crue et frittée

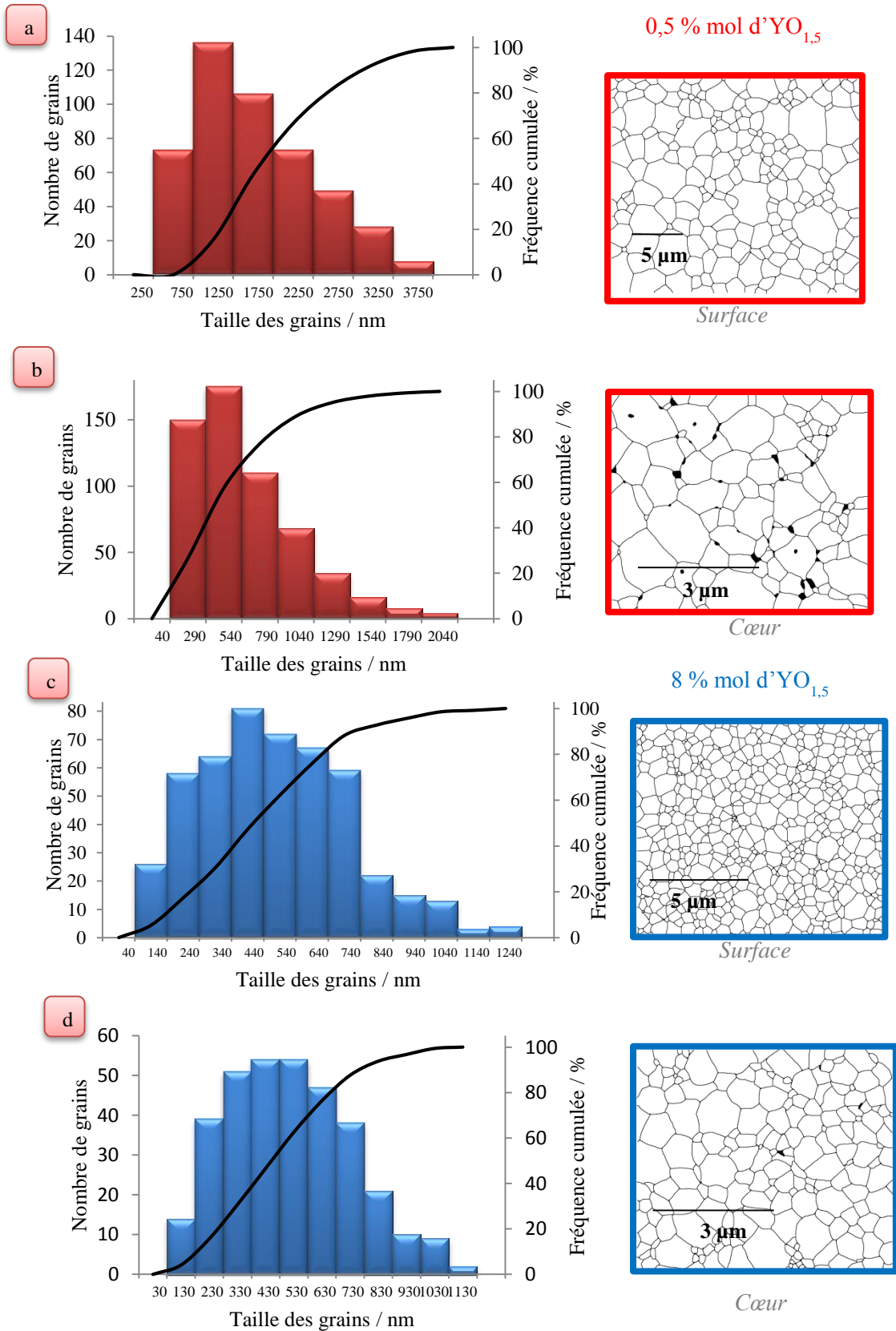


Figure 68 : Distributions granulométriques pour les pastilles et le traitement du cliché MEB présenté à la figure 66: a) surface et b) cœur pour l'échantillon à 0,5 % mol. d' $YO_{1,5}$ ; c) surface et d) cœur pour l'échantillon à 8 % mol. d' $YO_{1,5}$

#### 4.4 Caractérisation électrique

Sachant que la thorine dopée est un conducteur mixte ionique-électronique de type p et que la fraction de conductivité électronique dépend du taux de dopage (dioxyde d'yttrium) (84), nous avons étudié les propriétés électriques des échantillons en fonction du taux de dopage et de la pression partielle d'oxygène (entre 0,2 et  $10^{-26}$  atm). Il est à noter que la comparaison des propriétés électriques pour différents dopages doit être effectuée dans le domaine électrolytique c'est-à-dire sous une pression d'oxygène de  $10^{-6}$  atm.

La figure 69 présente les diagrammes d'impédance obtenus à 500°C sous  $10^{-6}$  atm pour les échantillons à base de thorine contenant 0,5 ; 8 et 15 % mol. d' $YO_{1,5}$ .

Le diagramme de l'échantillon contenant 0,5 % d' $YO_{1,5}$  est composé de deux demi-cercles (figure 69a). Cet échantillon présente une contribution des joints de grains très importante. Le zoom (figure 69b) aux hautes fréquences montre les diagrammes des échantillons contenant 8 et 15 % d' $YO_{1,5}$  composés de trois contributions : bulk, joints de grains et électrode. Entre 8 et 15 %, la contribution du bulk évolue très peu.

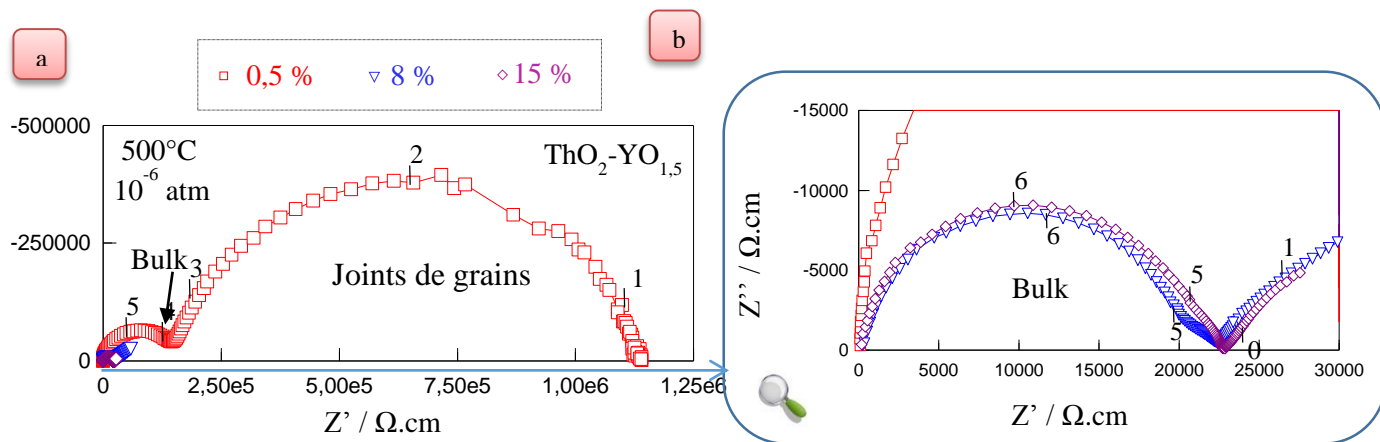


Figure 69 : Diagrammes d'impédance des composés  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  avec  $x=0,5$  ; 8 et 15 % mol. sous  $10^{-6}$  atm d'oxygène à 500°C : a) aux moyennes fréquences et b) aux hautes fréquences

En augmentant la température à 800°C (figure 70), la réponse des joints de grains reste visible pour l'échantillon contenant 0,5 % mol. d' $YO_{1,5}$  et le bulk est difficilement observable parce qu'il répond à des fréquences supérieures à 1 MHz. Dans cette gamme de fréquences et surtout d'impédances ( $< 1000 \Omega$ ), les mesures sont entachées d'erreurs dues à une contribution inductive du montage expérimental.

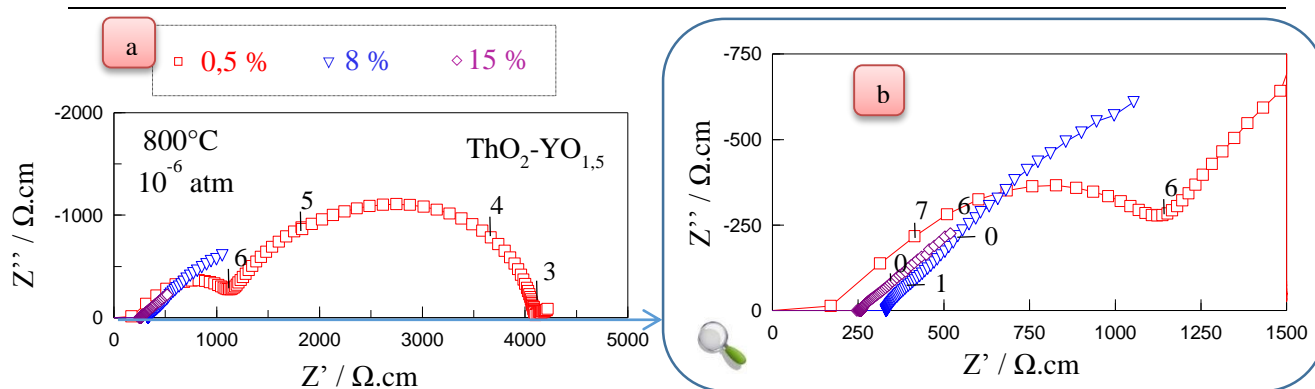


Figure 70 : Diagrammes d'impédance des composés  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  avec  $x=0,5$  ; 8 et 15 % mol. sous  $10^{-6}$  atm d'oxygène à  $800^\circ\text{C}$  : a) aux moyennes fréquences et b) aux hautes fréquences

Afin d'évaluer l'influence du taux d'yttrium sur la conductivité électrique de la thorine, les diagrammes d'impédance ont été déconvolués en deux demi-cercles (exemple donné en annexe B) représentatifs du matériau (grains et joints de grains).

La figure 71 présente la conductivité du bulk en fonction du taux d'yttrium obtenue dans cette étude à  $400^\circ\text{C}$  (Figure 71a) et  $800^\circ\text{C}$  (Figure 71b). Ces résultats ont été comparés aux travaux d'Hammou (84) (Figure 71b).

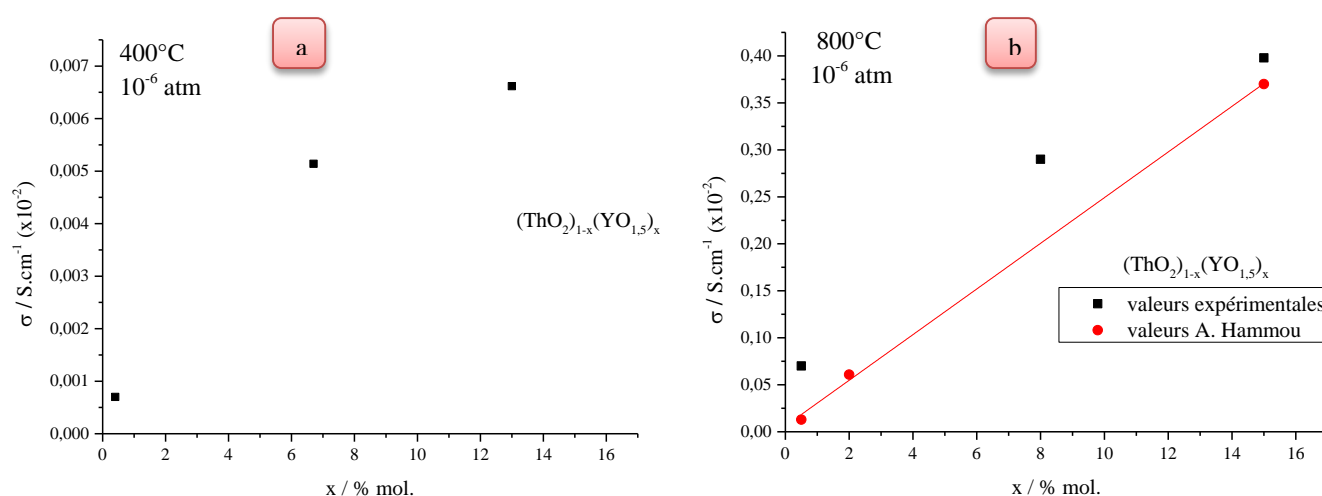


Figure 71 : Variation de la conductivité totale et du bulk des composés  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  en fonction du taux d' $YO_{1,5}$  sous  $10^{-6}$  atm à  $500^\circ\text{C}$  (a) et à  $800^\circ\text{C}$  (b) en comparaison avec les travaux d'Hammou (84)

La conductivité ionique présente une variation approximativement linéaire avec la concentration dans le domaine des teneurs en  $YO_{1,5}$  comprises entre 0 et 15 % mol. Ce phénomène a déjà été observé (84) pour ces systèmes mais aussi pour le système  $CeO_2/YO_{1,5}$  (paragraphe 3.4, (82)). Il a été vu que la conductivité passe par un maximum pour une composition voisine de 15 % mol. d' $YO_{1,5}$  (84).

La figure 72 présente la variation de conductivité des grains pour les températures comprises entre 350 et 800°C.

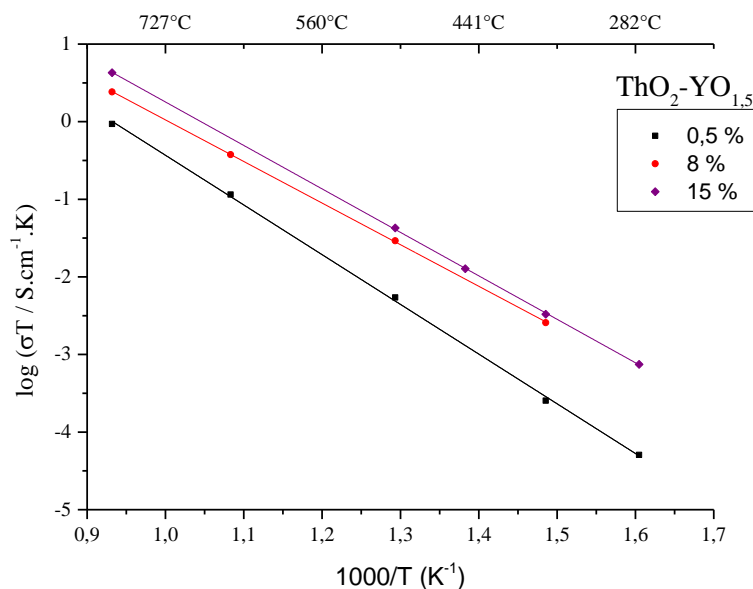


Figure 72 : Variation de la conductivité des grains du composé  $Th_{0,85}Y_{0,15}YO_{1,5}$  en coordonnées d'Arrhenius sous  $10^{-6}$  atm d'oxygène

A partir de ces droites d'Arrhenius, nous avons calculé les énergies d'activation de la conductivité électrique :

- 1,3 eV pour 0,5 % et
- 1,1 eV pour 8 et 15 %.

L'énergie d'activation est une fonction décroissante de la concentration en dopant, ce qui est cohérent avec les valeurs reportées dans la littérature (84). Hammou a trouvé 0,94 eV pour 15 % et 1,1 eV pour 0,5 % et a montré qu'elle passe par un minimum pour une composition voisine de 15 % mol. d' $YO_{1,5}$ .

Les figures 73 à 75 présentent les diagrammes d'impédance obtenus à 500°C sous différentes pressions partielles d'oxygène pour les échantillons à base de thorine contenant 0,5 ; 8 et 15 % mol. d' $YO_{1,5}$ .

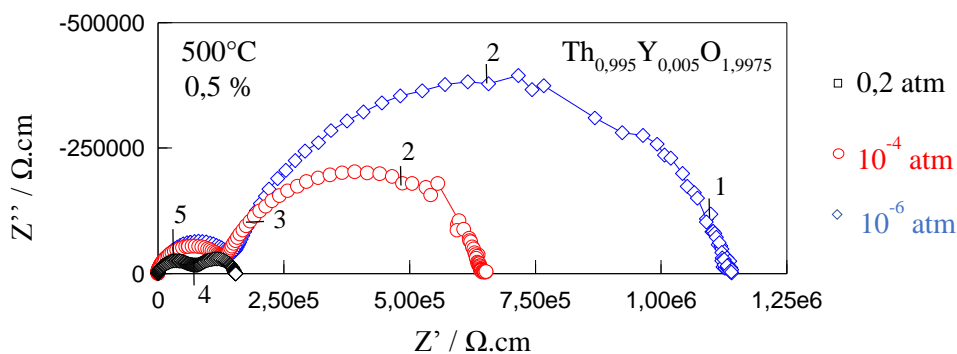


Figure 73 : Diagrammes d'impédance du composé  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  avec  $x=0,5$  % mol. à  $500^{\circ}C$  sous différentes pressions partielles d'oxygène

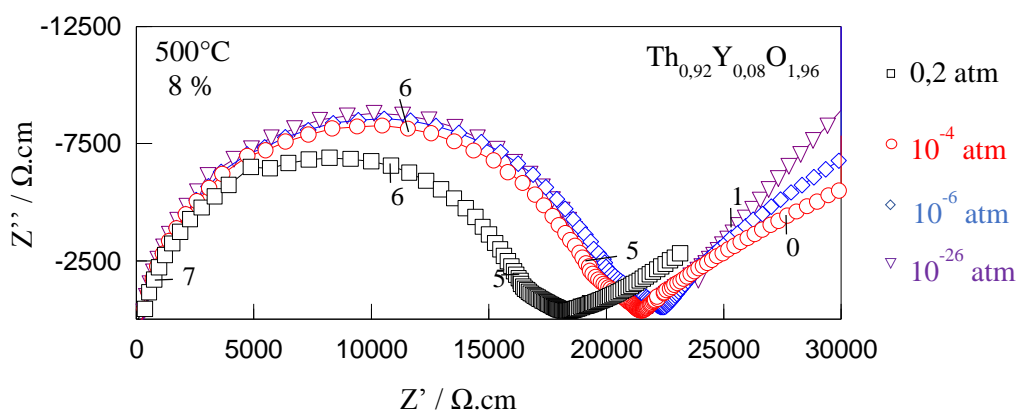


Figure 74 : Diagrammes d'impédance du composé  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  avec  $x=8$  % mol. à  $500^{\circ}C$  sous différentes pressions partielles d'oxygène

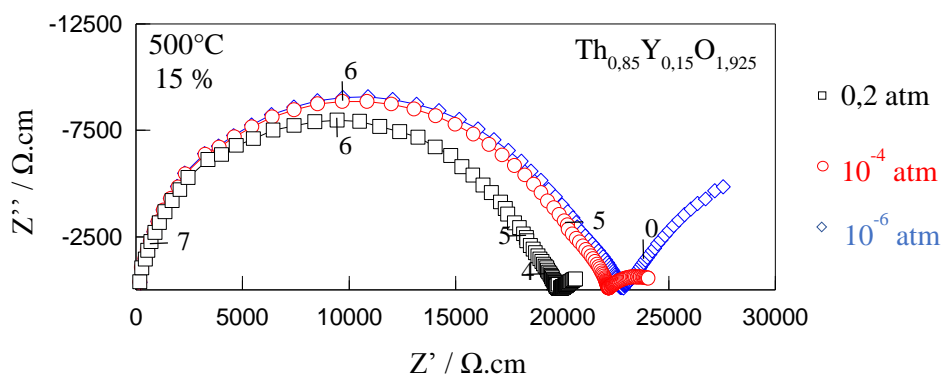


Figure 75 : Diagrammes d'impédance du composé  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  avec  $x=15$  % mol. à  $500^{\circ}C$  sous différentes pressions partielles d'oxygène

Les diagrammes de la figure 73 (échantillon contenant 0,5 % mol. d' $YO_{1,5}$ ) sont composés de deux demi-cercles. L'amplitude de ces demi-cercles augmente lorsque la pression d'oxygène diminue jusqu'à  $10^{-6}$  atm. Le même comportement est observé pour les échantillons contenant 8 (figure 74) et 15 (figure 75) % mol d' $YO_{1,5}$ . A partir de  $10^{-6}$  atm

jusqu'à  $10^{-26}$  atm (figure 75), ces contributions n'évoluent plus. Ainsi, pour des fortes pressions partielles d'oxygène, la conductivité est plus élevée. Ce phénomène est mis en évidence de façon plus nette sur les figures 76 et 77 qui présentent la conductivité du grain en fonction de la pression partielle d'oxygène respectivement à 500°C et à 800°C.

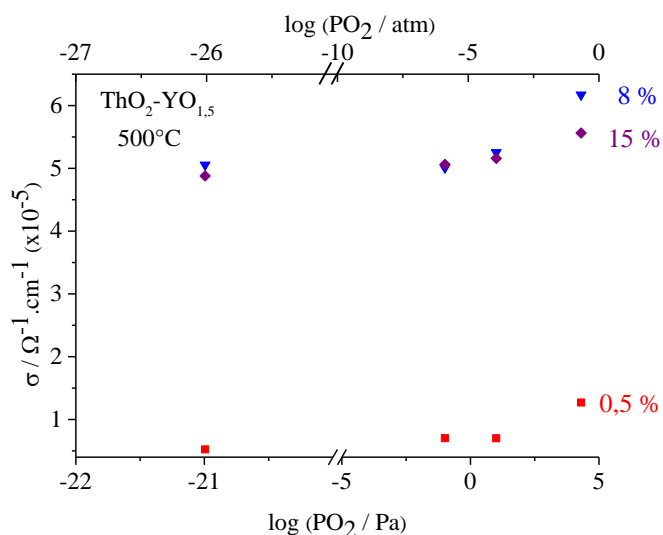


Figure 76 : Variation de la conductivité du bulk en fonction de la pression partielle d'oxygène des composés  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  pour différents taux de dopage à 500°C

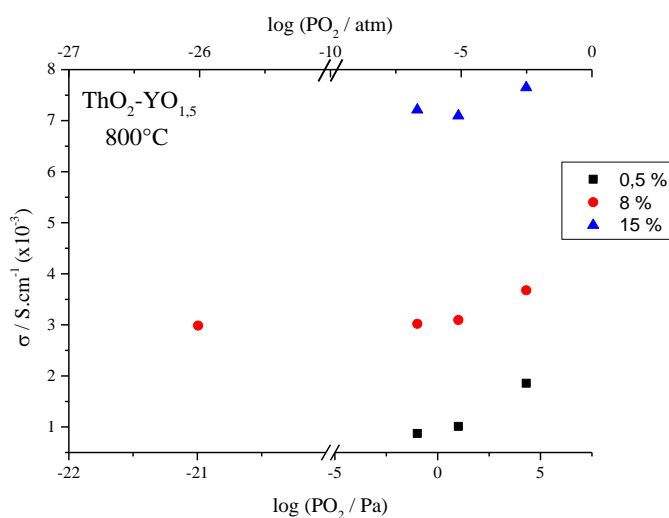


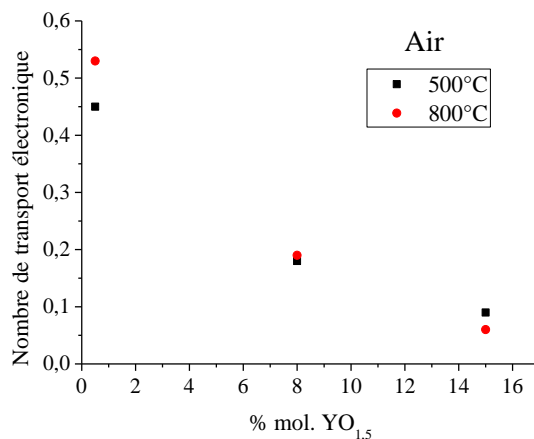
Figure 77 : Variation de la conductivité du bulk en fonction de la pression partielle d'oxygène des composés  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  pour différents taux de dopage à 800°C

Ces mesures ont permis de vérifier le comportement des échantillons de thorine yttrée. L'augmentation de la conductivité aux fortes pressions d'oxygène est due à l'apparition d'une conductivité électronique de type p.

A partir de ces mesures, le nombre de transport électronique a été estimé suivant l'équation :

$$t_e = \frac{\sigma_e}{\sigma_t} \quad (4.7)$$

La figure 78 montre les valeurs du nombre de transport électronique obtenues sous air à 500 et 800°C.



*Figure 78 : Variation du nombre de transport électronique en fonction du taux de dopage*

Le nombre de transport électronique est plus important pour l'échantillon  $Th_{0,995}Y_{0,005}O_{1,9975}$  et il diminue avec le taux de dopage.

## ***Conclusion***

Des céramiques  $ThO_2$  dopée avec  $Y_2O_3$  ont été obtenues à partir d'oxalates élaborées par voie humide (technique de co-précipitation). La décomposition thermique de ces oxalates conduit à l'obtention de poudres de composition générale  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  au-delà de 500°C. Ces poudres fines sont arrangées sous forme de plaquettes microniques de formes arrondies constituées de particules nanométriques qui sont plus ou moins grandes suivant la température de calcination. De plus, leur étude structurale a montré la formation de solutions solides monophasées pour les poudres synthétisées. En raison de la forte réactivité des poudres calcinées à 500°C, cette température a été choisie pour la suite de l'élaboration.

Ces poudres ont ensuite été mises en forme par pressage uniaxial, avant d'être frittées sous air à environ 1575°C (pendant 8 heures, montée à 10°C.min<sup>-1</sup>). Les différents essais de



frittage ont eu pour objectif de définir un protocole expérimental adapté à l'obtention de pastilles denses. La réactivité des poudres synthétisées rend le frittage possible vers 1575°C. Ce frittage a permis l'obtention de pastilles de densités supérieures à 95 %. Des pastilles de composition  $Th_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$  denses à 99 % de la densité théorique ont été réalisées. Pour l'ensemble des pastilles élaborées, les tailles moyennes des grains sont inférieures au micron ( $\sim 450$  nm). En raison de la diffusion cationique qui a lieu pendant le frittage, les pastilles présentent une distribution homogène de  $Y^{3+}$ . Néanmoins, cette teneur est légèrement inférieure à la valeur théorique, ce qui signifie que la précipitation n'est pas totalement quantitative.

Cette étude a donc permis de dégager un protocole expérimental qui semble être satisfaisant pour élaborer des pastilles de  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  répondant aux caractéristiques désirées, à savoir denses, pures et homogènes.

Les mesures électriques par spectroscopie d'impédance ont permis de vérifier le comportement principalement ionique de nos échantillons denses sous une atmosphère comprise entre  $10^{-26}$  et  $10^{-4}$  atm. Sous une atmosphère plus riche en oxygène, une conductivité électronique additionnelle de type p est observée. Ceci est en accord avec les données de la littérature (84).

# Chapitre 5

---

## *Analyse du phénomène de blocage dans les conducteurs anioniques*

### *Sommaire*

<b>5.1 Etude expérimentale du blocage de la conduction ionique dans les conducteurs anioniques.....</b>	<b>110</b>
<b>5.2 Modèles proposés pour rendre compte du blocage de la conduction ionique dans les conducteurs anioniques.....</b>	<b>113</b>
5.2.1 Modèle série .....	113
5.2.2 Modèle parallèle .....	114
5.2.3 Modèle dit « Brick-Layer » .....	115
5.2.4 Modèle de la charge d'espace.....	116
5.2.5 Modèle utilisé pour rendre compte des résultats obtenus.....	117
<b>5.3 Résultats obtenus sur la cérine et la thorine dopées à l'oxyde d'yttrium.....</b>	<b>119</b>
5.3.1 Cas de la cérine.....	119
5.3.2 Cas de la thorine .....	123
<b>5.4 Interprétation des résultats dans le cadre du modèle décrit au § 5.2.4 .....</b>	<b>126</b>

Pour rendre compte des phénomènes de blocage de la conduction ionique dans les électrolytes solides, de nombreuses interprétations et modèles ont été proposés depuis les premiers travaux de Bauerle sur la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium, en 1969 (89).

Ces différentes interprétations reposent sur deux concepts :

- le blocage de la conduction serait dû à une précipitation de phases secondaires aux joints de grains, à un contact imparfait entre les grains, à des porosités, des fissures ou à des inclusions, conduisant à une augmentation locale de la résistance. Les résultats peuvent être interprétés à l'aide d'un modèle « série », du modèle « Brick-Layer » ou d'un modèle « parallèle ».
- la deuxième interprétation, proposée plus récemment par l'équipe de Maier pour expliquer le comportement de céramiques nanostructurées et en couches minces, fait appel à l'existence d'une charge d'espace aux joints de grains (90).

L'objectif de ce chapitre est d'analyser le rôle de la conductivité ionique et de la conductivité électronique sur les phénomènes de blocage. Le rôle du taux de dopage, de la température et de la pression d'oxygène sera précisé. Par ailleurs, l'influence d'une conductivité électronique de type n pour la cériine dopée et de type p pour la thorine dopée sur la réduction notable du blocage de la conduction ionique sera mise en évidence.

### ***5.1 Etude expérimentale du blocage de la conduction ionique dans les conducteurs anioniques***

Dans les céramiques ioniques denses, le blocage est principalement dû aux joints de grains. Ce type de blocage est visible sur le diagramme d'impédance montré sur la figure 79. Le diagramme d'impédance de l'échantillon fritté présente une contribution supplémentaire aux fréquences de mesure « moyennes » par rapport à celui obtenu sur le monocristal.

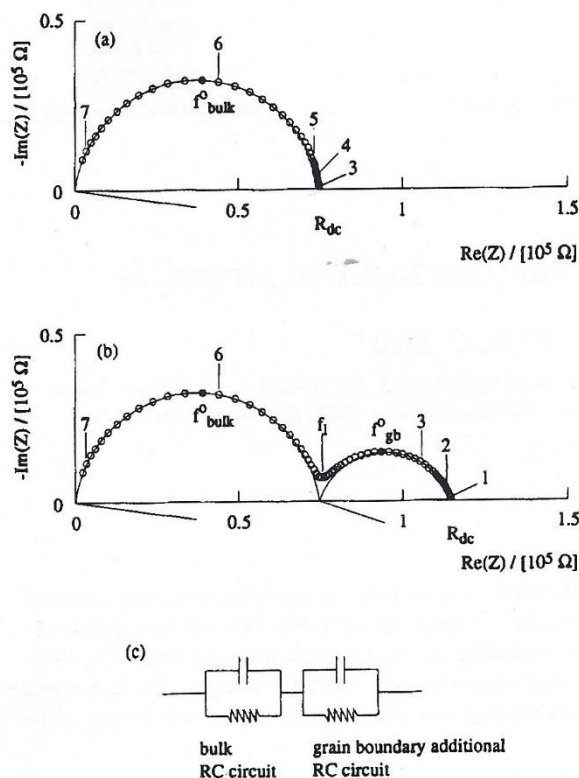


Figure 79 : Diagramme d'impédance d'un échantillon de zircone stabilisée (10 % mol.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) à 688 K sous air (les chiffres portés sur les diagrammes correspondent au logarithme de la fréquence de mesure. (a) : monocristal, (b) pastille frittée, (c) circuit équivalent correspondant au diagramme de l'échantillon fritté, d'après (91))

Dans le cas du monocristal de zircone stabilisée (diagramme (a)), un seul arc de cercle est observé, correspondant au transport dans le matériau (« bulk »). Le diagramme de Nyquist obtenu avec l'échantillon fritté (diagramme (b)) présente deux arcs de cercle : le premier, pour les fortes fréquences de mesure correspond au transport au sein du matériau, le deuxième, pour les fréquences moyennes, correspond au phénomène de blocage aux joints de grains.

On peut rappeler brièvement les points suivants :

- Les résistances des échantillons monocristallin et fritté,  $R_{\text{bulk}}$ , déterminées à partir des intersections de l'arc de cercle « hautes fréquences » avec l'axe des réels sont identiques.
- La fréquence au sommet de l'arc de cercle « hautes fréquences » (fréquence de coupure),  $f_{\text{bulk}}^{\circ}$ , est quasi identique, de l'ordre de  $10^6$  Hz à 700 K.
- La fréquence au sommet de l'arc de cercle aux fréquences « intermédiaires »,  $f_{\text{gb}}^{\circ}$ , de l'ordre de  $10^3$  Hz à 700 K, est elle aussi, caractéristique des phénomènes de blocage du processus de transport ionique.

- Le phénomène de blocage pour l'échantillon fritté, caractérisé par la résistance  $R_{gb}$ , n'est effectif que pour des fréquences de mesure inférieures à  $f_1$  (cf. figure 79a et b).
- La résistance totale de l'échantillon mesurée en courant continu est  $R_{dc} = R_{bulk} + R_{gb}$ .

Dans ces conditions, le comportement électrique de la céramique peut être schématiquement modélisé à l'aide du circuit équivalent représenté figure 79c, comprenant deux circuits RC en série.

On doit signaler que dans certaines conditions expérimentales, l'arc de cercle aux fréquences intermédiaires est peu visible et, dans ce cas, seule la résistance totale de l'échantillon peut être déterminée, soit  $R_{dc}$ .

On peut citer également, à titre d'illustration la publication de Guo et al. (83) sur les phénomènes de blocages aux joints de grains dans la céramique de haute pureté ou dopée à l'oxyde d'yttrium. Des exemples de diagrammes d'impédance obtenus en fonction de la composition et de la pression d'oxygène sont donnés, figure 80.

On constate que la contribution des joints de grains par rapport à celle du matériau (« bulk ») varie avec la composition, la température et la pression d'oxygène.

Pour rendre compte du phénomène de blocage, on peut considérer que les défauts ioniques assurant le transport (lacunes d'oxygène ou oxygène interstitiel, par exemple) sont « piégés » ou « bloqués » par des « bloqueurs » (92) (9). Ce phénomène de blocage n'est observé :

- que pour des températures suffisamment faibles
- que pour des fréquences de mesures inférieures à la fréquence caractéristique  $f_1$ .

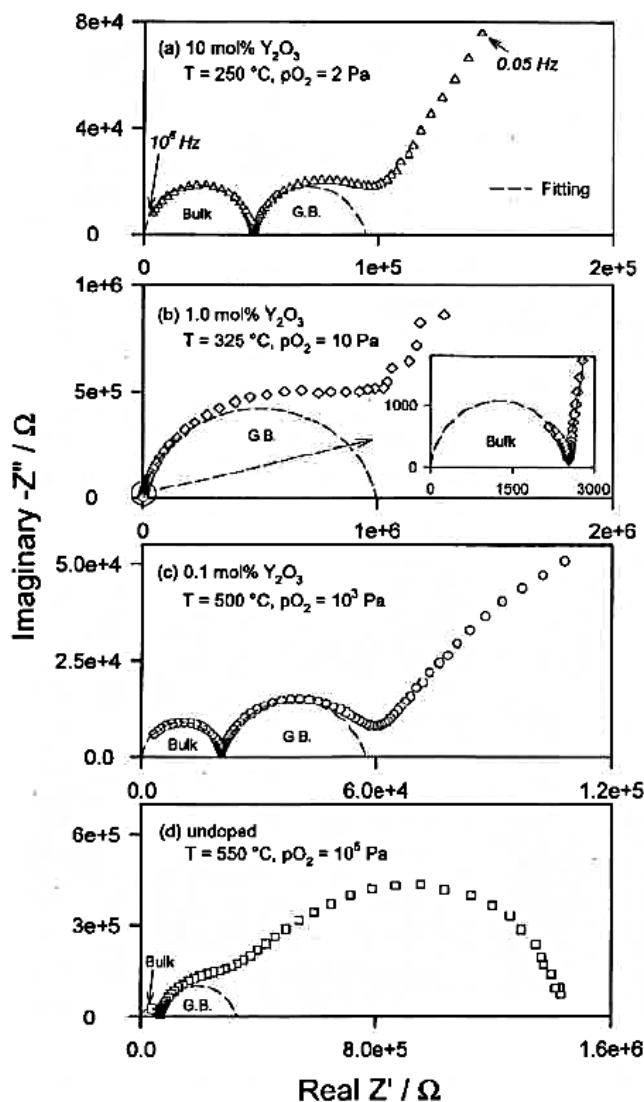


Figure 80 : Exemple de diagrammes d'impédance de solutions solides  $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , (a) 10 % mol., (b) 1,0 % mol., (c) 0,1 % mol. et (d) cériine non dopée (83)

## 5.2 Modèles proposés pour rendre compte du blocage de la conduction ionique dans les conducteurs anioniques

Nous présentons brièvement, dans ce paragraphe, les différents modèles qui ont été proposés.

### 5.2.1 Modèle série

J. E. Bauerle (89) propose de décrire la microstructure des zircons à l'aide du schéma de la figure 81. Le circuit équivalent qui donne la réponse en impédance est présenté sur cette même figure. Il associe en série les termes relatifs à la contribution spécifiques des grains ( $R_{\text{bulk}}$  et  $C_{\text{bulk}}$ ) et à la contribution des joints de grains ( $R_{\text{jg}}$  et  $C_{\text{jg}}$ ).

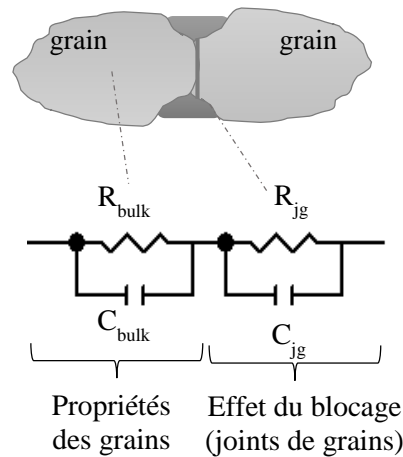


Figure 81 : Description microscopique et circuit équivalent du modèle série (92)

Le joint entre deux grains est constitué d'une zone de contact franc et d'une zone constituée d'une phase précipitée, à base d'impuretés, dont la conduction par ions oxyde est très faible. Dans ce modèle, le phénomène de blocage peut être expliqué par une simple constriction des lignes de courant en raison de l'existence d'une phase non conductrice. Ce modèle est le plus utilisé. On peut, cependant, considérer qu'il est probablement peu adapté pour rendre compte des phénomènes de blocage dans des échantillons de grande pureté (83).

### 5.2.2 Modèle parallèle

Schouler (64) et Bernard (93) proposent une interprétation différente du phénomène de blocage (figure 82). Ils supposent que les porteurs de charge de la matrice peuvent être séparés en deux catégories :

- ceux qui traversent les joints de grains là où l'interface est libre de tout blocage
- ceux qui restent bloqués de part et d'autre des joints de grains par suite d'un blocage local (incohérence des grains, présence d'une phase intermédiaire, pores, etc.)

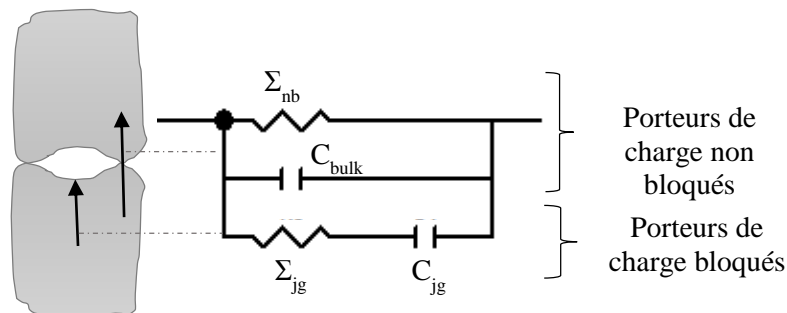


Figure 82 : Description microscopique et circuit équivalent du modèle parallèle ( $\Sigma_{bulk} = \Sigma_{jg} + \Sigma_{nb}$ ) (92)

La conductance de l'échantillon,  $\Sigma_{bulk}$ , est alors la somme de la conductance due aux porteurs de charge non bloqués,  $\Sigma_{nb}$ , et à celle des porteurs de charge bloqués,  $\Sigma_{jg}$  (cf. figure 82). La zone bloquante est modélisée dans le circuit équivalent par une capacitance  $C_{jg}$  en série avec la conductance  $\Sigma_{jg}$  représentant les ions bloqués.

D'un point de vue quantitatif, le phénomène de blocage est caractérisé par le facteur de blocage  $\alpha_R$  défini par (92) :

$$\alpha_R = \frac{\Sigma_{jg}}{\Sigma_{bulk}} \quad (5.1)$$

Ce paramètre caractérise la fraction des porteurs de charge bloqués dans le cas où un courant continu traverse l'échantillon. Il peut être aussi calculé à partir de la représentation en impédance en utilisant l'équation :

$$\alpha_R = \frac{R_{jg}}{R_{bulk} + R_{jg}} \quad (5.2)$$

### 5.2.3 Modèle dit « Brick-Layer »

Dans ce modèle (94), l'orientation relative des joints de grains par rapport au champ électrique est prise en compte. Les grains sont assimilés à des cubes d'arête  $d_g$ , séparés par des joints de grains d'épaisseur  $\delta_{jg}$ , répartis uniformément le long des grains. Il est admis qu'il n'y a pas blocage des porteurs de charge lorsque les joints de grains sont parallèles au champ électrique appliqué.

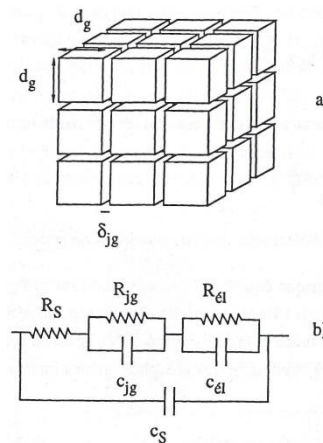


Figure 83 : Modèle « Brick-Layer » : (a) description microscopique et (b) circuit équivalent



Le circuit électrique équivalent est représenté, figure 83b ; il dérive du circuit série proposé par Bauerle.  $R_s$  et  $C_s$  sont la résistance et la capacitance spécifiques du matériau,  $R_{jg}$  et  $C_{jg}$  sont associés aux joints de grains et  $R_{el}$  et  $C_{el}$  sont associés aux réactions d'électrode.

Ces modèles « série » ou « parallèle » prenant en compte seulement le blocage de la conductivité ionique en raison de l'existence d'une phase ou interphase peu conductrice ne permettent pas, entre autres, d'expliquer le rôle de la conductivité ionique de la matrice sur les phénomènes de blocage.

#### 5.2.4 Modèle de la charge d'espace

Comme indiqué précédemment, ce modèle a été développé par Maier et a été appliqué à différentes céramiques nanostructurées (solutions solides basées sur  $\text{CeO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , etc.), c'est-à-dire soit présentant des tailles de grains nanométriques, soit déposés sous forme de couche mince. Dans ces céramiques de grande pureté, les phénomènes de blocage ne peuvent être interprétés par la précipitation d'une phase peu conductrice aux joints de grains. Dans ce modèle, dit de « charge d'espace », l'interface entre deux grains est vue comme le joint de grains lui-même et deux charges d'espace, de part et d'autre de celui-ci, dans chacun des grains adjacents (90).

Dans le cas de la cérine dopée par un dopant accepteur, du type  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , l'origine du blocage de la conductivité dû aux joints de grains a été attribuée à l'existence d'un excès de charges positives dans le cœur du joint induisant un potentiel de charge d'espace  $\Delta\phi$  positif, ce qui provoque un appauvrissement de lacunes d'oxygène (83) au voisinage du joint de grains et donc une diminution de la conductivité ionique (figure 84). Parallèlement, un excès d'électrons est observé aux joints de grains conduisant à une augmentation de la conductivité électronique. Cet effet est évidemment amplifié dans le cas de matériaux nanostructurés (95).

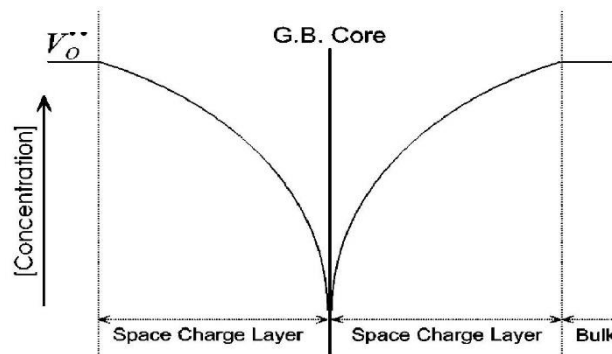


Figure 84 : Variation de la concentration en lacunes d'oxygène (96)

### 5.2.5 Modèle utilisé pour rendre compte des résultats obtenus

Pour interpréter les phénomènes de blocage, nous nous baserons sur l'analyse effectuée par Dessemond et al. (97) sur le blocage d'échantillons à base de zircone yttrée frittée. Ces auteurs en s'appuyant sur le modèle parallèle (cf. § 5.2.2) ont, en effet, montré que, dans ces matériaux, l'interprétation des phénomènes de blocage par le piégeage des défauts mobiles par divers « bloqueurs » rend compte des résultats expérimentaux. Signalons que cette interprétation n'est pas incompatible avec la prise en compte d'une charge d'espace, tel que développé par Maier et coll. (cf. § 5.2.4) pour des couches minces et des échantillons présentant des tailles de grains nanométriques, mais qu'elle s'applique à des échantillons massifs et présentant des tailles de grains de l'ordre du micron.

Dans ce modèle (cf. figure 85), on considère que, de part et d'autre d'un « bloqueur », d'épaisseur  $l$  et de surface  $S$ , les porteurs de charge sont bloqués dans un certain volume schématisé par les zones en noir. La quantité de porteurs bloqués et donc la valeur de  $\Sigma_{jg}$  est simplement proportionnelle au volume de la zone dans laquelle les porteurs sont bloqués.

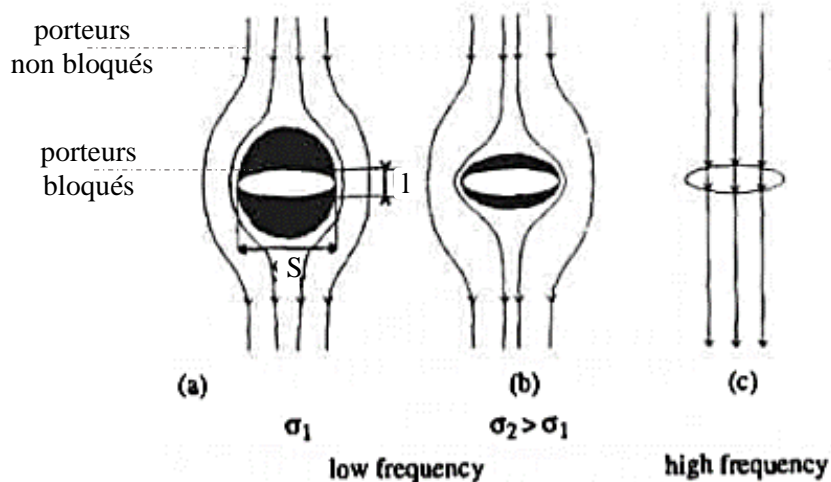


Figure 85 : Représentation du modèle en parallèle (91)

Ce modèle permet d'expliquer :

- que l'augmentation de la concentration en impuretés ou des précipités comme l'alumine  $Al_2O_3$  dans la zircone dopée à  $Y_2O_3$  provoque l'augmentation de  $\alpha_R$  (cf. figure 86) ;
- que l'amplitude du facteur de blocage dépend de la taille des « bloqueurs » ;
- que l'augmentation de la conductivité de la matrice provoque la diminution du volume de ces zones dans lesquelles les porteurs de charge sont isolés (figure 85b) et donc la

diminution de  $\alpha_R$ . Divers résultats expérimentaux ont permis d'estimer que lorsque la conductivité est supérieure à  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ , le blocage devient négligeable. L'augmentation de la conductivité peut résulter de l'augmentation de la teneur en dopant ou de la température. Différents auteurs ont observé que la contribution des joints de grains devient négligeable quand la concentration en dopant est supérieure à 15 % mol. (98) (99). La diminution du facteur de blocage lors de l'augmentation de la température a été également observée sur des échantillons de zircone yttrée (YSZ) et sur des composites YSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (91).

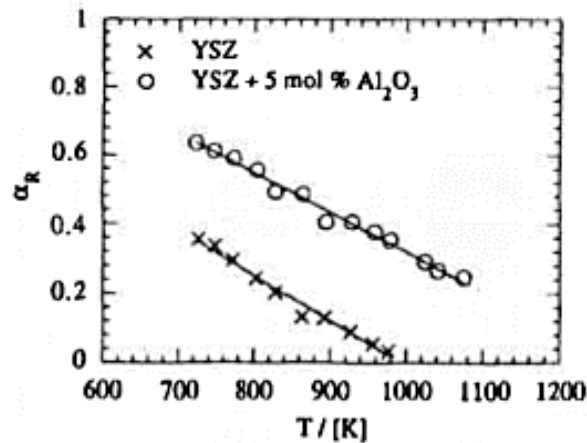


Figure 86 : Variation du facteur de blocage  $\alpha_R$  en fonction de la température pour des échantillons de zircone yttrée et de composites zircone yttrée – alumine (91)

On constate, par ailleurs, que le facteur de blocage est pratiquement constant en-dessous d'une température dite de transition. Au-dessus de cette température, le facteur de blocage diminue linéairement jusqu'à s'annuler. Ce comportement est montré à la figure 87. Dans cette étude, deux monocristaux de zircone yttrée ont été scellés avec un ciment bloquant partiellement le transport ionique.

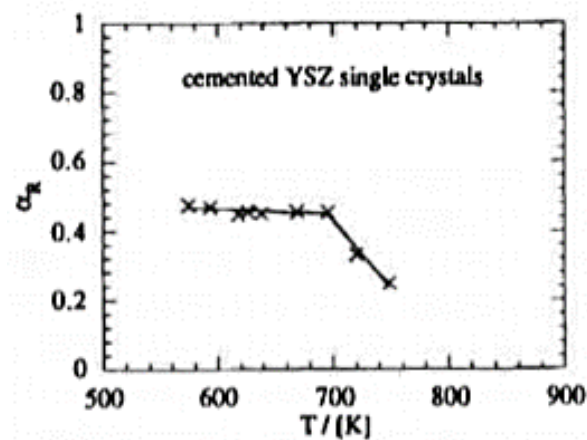


Figure 87 : Variation du facteur de blocage  $\alpha_R$  en fonction de la température, dans le cas de deux monocristaux partiellement scellés par un ciment (91)

- qu'aux hautes fréquences, l'impédance du bloqueur devient assez faible pour que le blocage disparaisse (figure 85c). En effet, pour des fréquences de mesure supérieures à la fréquence  $f_1$  (cf. figure 79), l'impédance de la capacité de blocage devient négligeable et les lignes de courant sont réparties de telle façon que le bloqueur est court-circuité (cf. figure 85c).

### 5.3 Résultats obtenus sur la cérine et la thorine dopées à l'oxyde d'yttrium

#### 5.3.1 Cas de la cérine

Les figures 45 et 46 (§ 3.4) montrent les diagrammes d'impédance des composés  $\text{CeO}_2\text{-YO}_{1,5}$  contenant 0,5 ; 2 et 15 % mol. d' $\text{YO}_{1,5}$  à différentes températures.

A partir de ces diagrammes et de leurs déconvolutions, le facteur de blocage pour ces différentes compositions a été calculé sous air (domaine purement ionique) à 400°C (figure 88).

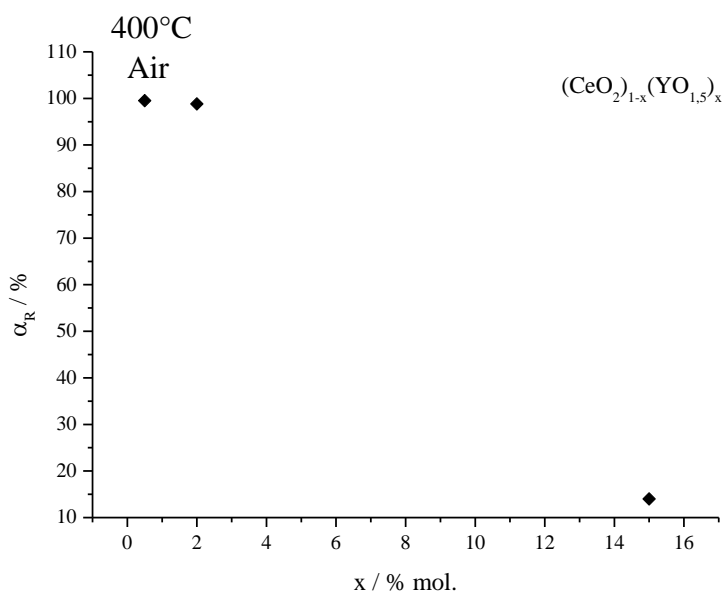


Figure 88 : Variation du facteur de blocage  $\alpha_R$  des composés  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{YO}_{1,5})_x$  en fonction du taux de dopage

Le facteur de blocage diminue lorsque le taux de dopage augmente sous air en accord avec la discussion précédente indiquant le rôle de la conductivité de la matrice sur le blocage.

La figure 89 présente la variation du facteur de blocage en fonction de la température pour ces trois composés. Ces résultats mettent en évidence une « stabilisation du blocage » pour les échantillons 0,5 et 2 % jusqu'à 450°C et ensuite une diminution. Ce comportement est similaire à celui observé sur des matériaux à base de zircone cubique (cf. figure 87).

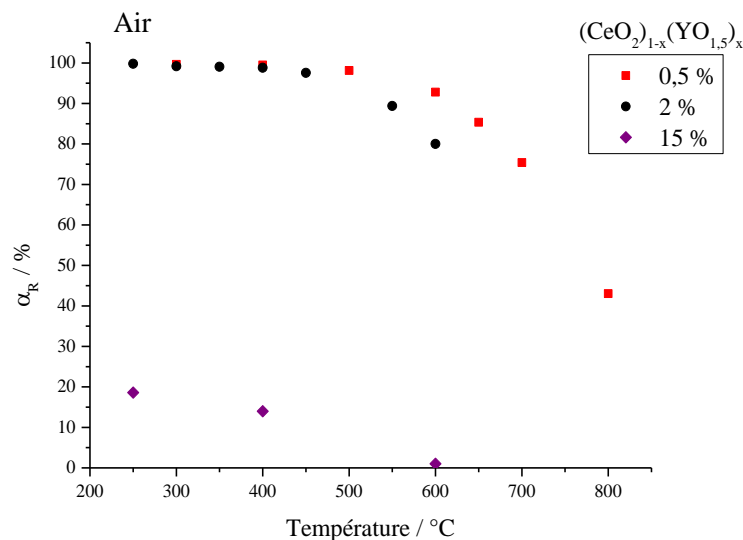


Figure 89 : Variation du facteur de blocage  $\alpha_R$  des composés  $(CeO_2)_{1-x}(YO_{1.5})_x$  en fonction de la température

Dans le chapitre 3 (§ 3.4), nous avons montré que des pressions partielles d'oxygène comprises entre 0,2 et  $10^{-7}$  atm ont peu d'influence sur les contributions du bulk et des joints de grains des échantillons dopés à 2 % et 15 %. En revanche, sous hydrogène (pression partielle d'oxygène de  $10^{-26}$  atm), ces diagrammes montrent seulement une contribution résistive due aux grains, la contribution du blocage ayant disparu (figures 49 et 50). C'est ce qui est illustré à la figure 90 où le facteur de blocage est représenté en fonction de la pression partielle d'oxygène pour l'échantillon dopé à 2 %.

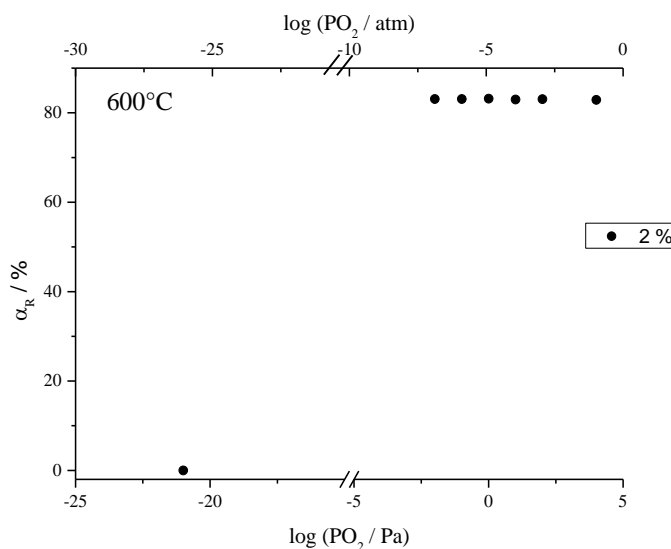


Figure 90 : Variation du facteur de blocage des composés  $(CeO_2)_{1-x}(YO_{1.5})_x$  en fonction de la pression partielle d'oxygène à 600°C

D'après la figure 89, l'échantillon à 0,5 % d' $\text{YO}_{1,5}$  présente un blocage très élevé et stable jusqu'à 500°C. Cet échantillon a donc été choisi afin d'étudier plus en détail l'influence de la pression partielle d'oxygène à différentes températures sur le blocage par les joints de grains de la conductivité ionique.

Les figures 91 à 93 montrent les diagrammes d'impédance de l'échantillon à 0,5 % d' $\text{YO}_{1,5}$  à 300, 400 et 500°C.

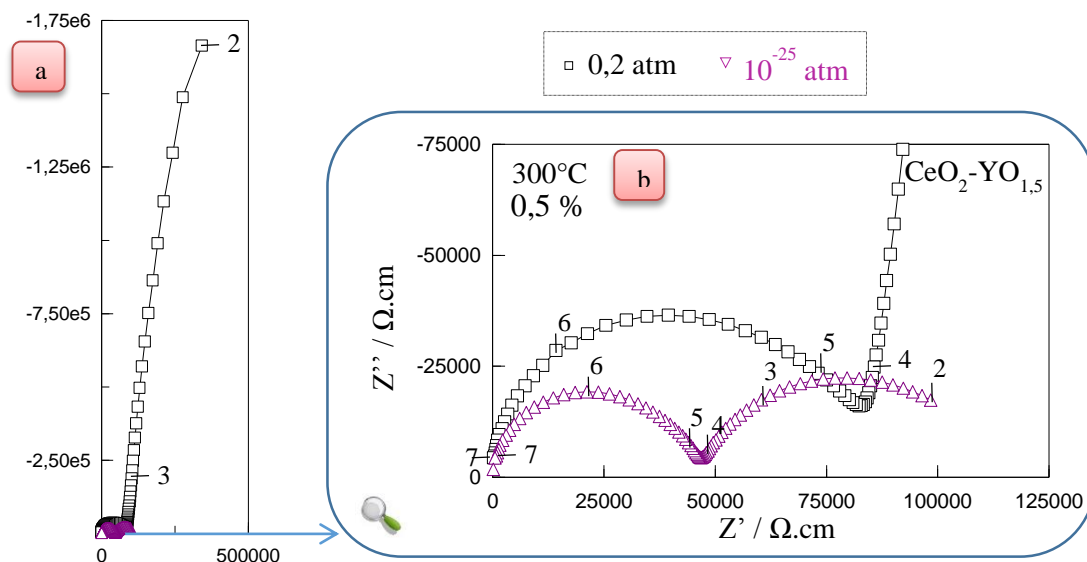


Figure 91 : Diagrammes d'impédance du composé  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  avec  $x=0,5$  % mol. à 300°C sous différentes pressions partielles d'oxygène : a) aux moyennes fréquences et b) aux hautes fréquences

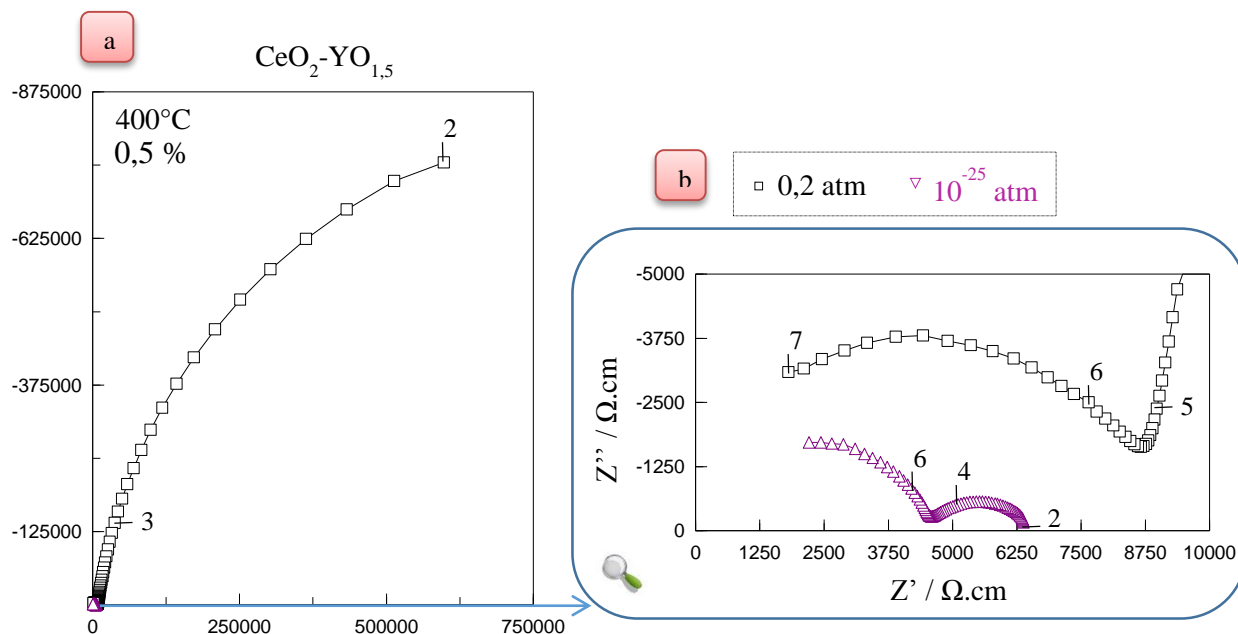


Figure 92 : Diagrammes d'impédance du composé  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  avec  $x=0,5$  % mol. à 400°C sous différentes pressions partielles d'oxygène : a) aux moyennes fréquences et b) aux hautes fréquences

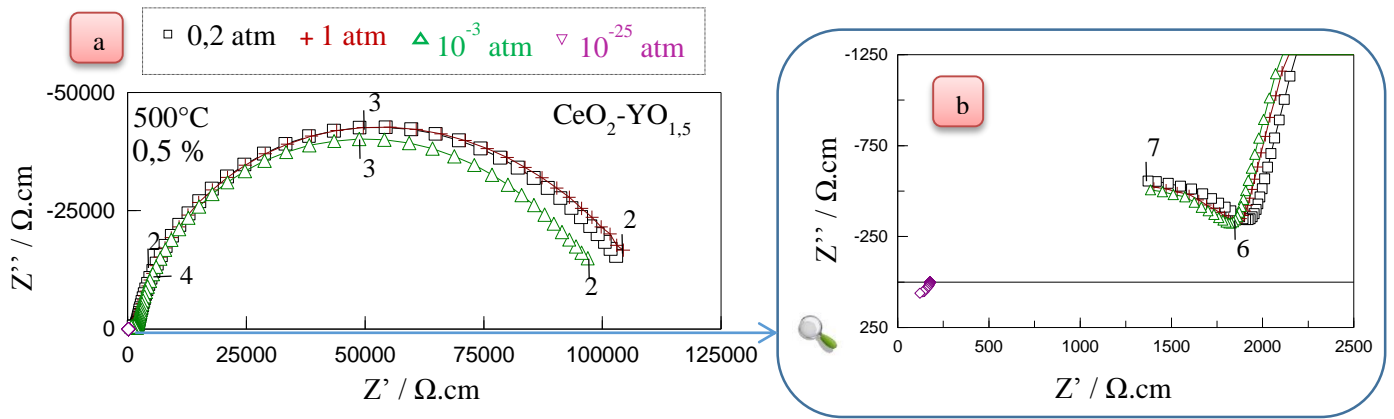


Figure 93 : Diagrammes d'impédance du composé  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  avec  $x=0,5$  % mol. à  $500^\circ\text{C}$  sous différentes pressions partielles d'oxygène : a) aux moyennes fréquences et b) aux hautes fréquences

Sous air et sous oxygène pur, à  $500^\circ\text{C}$  (figure 93), les contributions des grains et des joints de grains sont stables. Sous une atmosphère moins riche en oxygène ( $10^{-3}$  atm), la contribution des joints de grains diminuent légèrement. Sous  $10^{-25}$  atm, le demi-cercle associé aux joints de grains n'est plus visible et la contribution du bulk a diminué. Elle passe de 2000 à 180  $\Omega\cdot\text{cm}$  (soit un rapport de 11). Le même type de comportement est observé à  $300^\circ\text{C}$  (figure 91). De 0,2 à  $10^{-25}$  atm, la contribution du bulk passe de 77660 à 43760  $\Omega\cdot\text{cm}$  (soit un rapport de 1,7) et celle des joints de grains de  $2 \cdot 10^7$  à 68570  $\Omega\cdot\text{cm}$  (soit un rapport de 300). De même à  $400^\circ\text{C}$  (figure 92), la contribution du bulk de 0,2 à  $10^{-25}$  atm passe de 10000 à 4540  $\Omega\cdot\text{cm}$  (soit un rapport de 2) et celle des joints de grains de  $1,9 \cdot 10^6$  à 2530  $\Omega\cdot\text{cm}$  (soit un rapport de 750). Les demi-cercles associés à la contribution des joints de grains diminuent beaucoup plus vite en comparaison aux demi-cercles correspondant à la contribution des grains.

Ceci se traduit par la diminution du facteur de blocage aux faibles pressions partielles d'oxygène comme montré à la figure 94. A partir de  $400^\circ\text{C}$ , il devient nul.

Ces observations indiquent clairement que le facteur de blocage diminue quand la conductivité électronique n augmente.

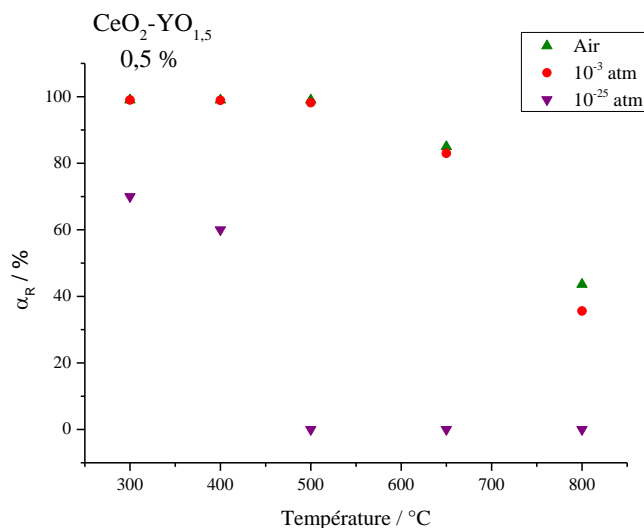


Figure 94 : Variation du facteur de blocage en fonction de la température pour l'échantillon contenant 0,5 % d' $YO_{1,5}$

### 5.3.2 Cas de la thorine

Les figures 69 et 70 (§ 4.4) montrent les diagrammes d'impédance des composés  $ThO_2$ - $YO_{1,5}$  contenant 0,5 ; 8 et 15 % mol. d' $YO_{1,5}$  à différentes températures.

A partir de ces diagrammes et de leurs déconvolutions, le facteur de blocage pour ces différentes compositions a été calculé sous  $10^{-6}$  atm (domaine purement ionique) à 500°C (figure 95).

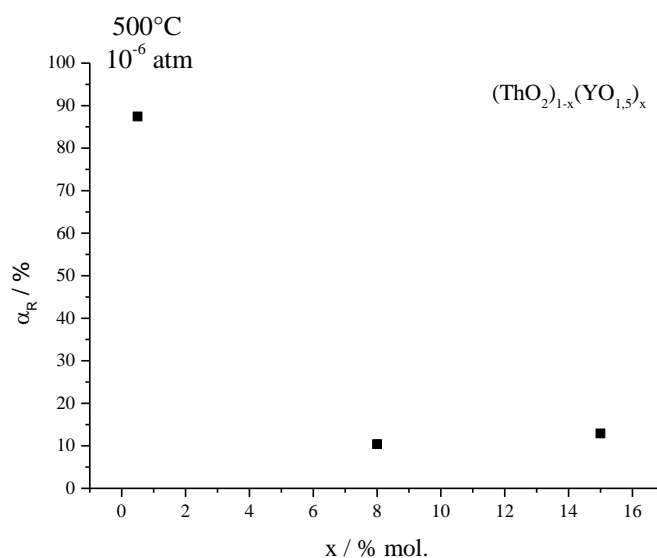


Figure 95 : Variation du facteur de blocage  $\alpha_R$  des composés  $(ThO_2)_{1-x}(YO_{1,5})_x$  en fonction du taux de dopage



Le facteur de blocage diminue lorsque le taux de dopage augmente sous  $10^{-6}$  atm. On observe une forte diminution de  $\alpha_R$  pour les échantillons 8 et 15 %.

En augmentant le taux de dopage, on augmente la concentration des porteurs de charge. Ainsi, la conductivité intrinsèque de la matrice augmente et donc le facteur de blocage diminue. Il faut signaler que la taille des grains reste constante pour les différents dopages (§ 4.3).

La figure 96 présente la variation du facteur de blocage en fonction de la température pour ces trois composés. Le blocage reste stable jusqu'à 500°C dans les trois cas. Il est à noter les valeurs très élevées (~ 90 %) pour l'échantillon 0,5 %.

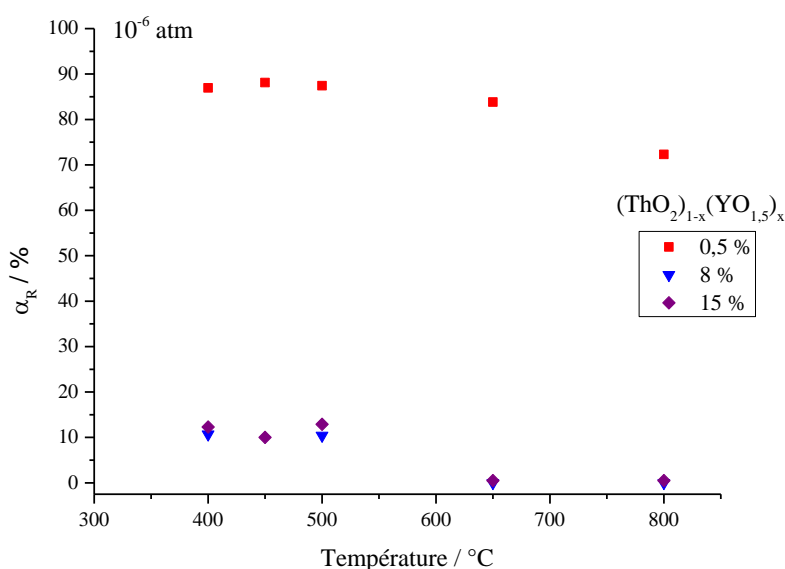


Figure 96 : Variation du facteur de blocage  $\alpha_R$  des composés  $(ThO_2)_{1-x}(YO_{1.5})_x$  en fonction de la température

En augmentant la température, on augmente la mobilité des porteurs de charge. Ainsi, la conductivité intrinsèque de la matrice augmente et donc le facteur de blocage diminue.

Les figures 73 à 75 (§ 4.4) montrent les diagrammes d'impédance des composés  $ThO_2$ - $YO_{1.5}$  contenant 0,5 ; 8 et 15 % mol. d' $YO_{1.5}$  à différentes pressions partielles d'oxygène à 500°C.

Comme dans le cas de la cérine, nous avons fait une analyse approfondie pour l'échantillon 0,5 % afin de compléter les données du chapitre 4.

La figure 97 présente les diagrammes d'impédance pour l'échantillon contenant 0,5 % mol. d' $\text{YO}_{1,5}$  à 650°C.

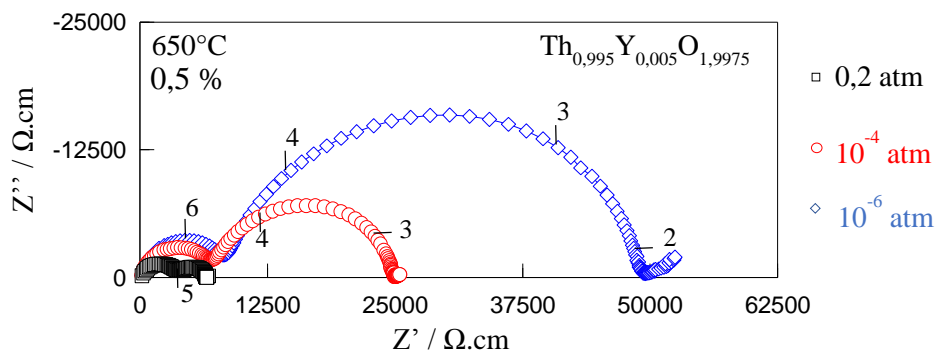


Figure 97 : Diagrammes d'impédance du composé  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  avec  $x=0,5$  % mol. à 650°C sous différentes pressions partielles d'oxygène

Les figures 98 et 99 présentent la variation du facteur de blocage en fonction de la pression partielle d'oxygène pour ces trois composés à 500 et à 800°C.

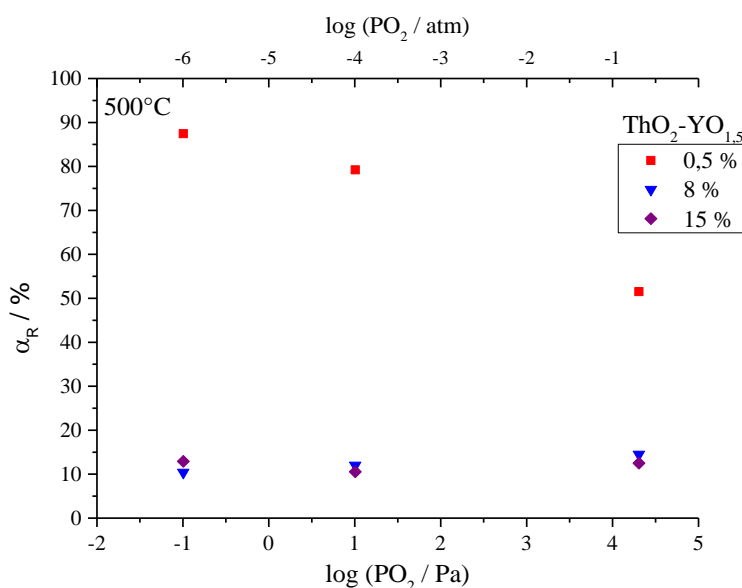


Figure 98 : Variation du facteur de blocage des composés  $(\text{ThO}_2)_{1-x}(\text{YO}_{1,5})_x$  en fonction de la pression partielle d'oxygène à 500°C

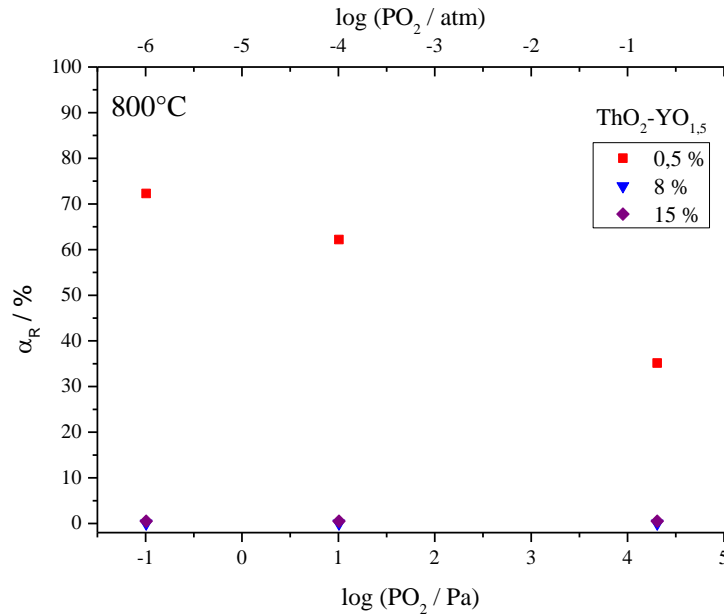


Figure 99 : Variation du facteur de blocage du composé  $Th_{0,995}Y_{0,005}O_{1,9975}$  en fonction de la pression partielle d'oxygène à 800°C

Le facteur de blocage diminue quand la conductivité électronique de type p augmente.

#### 5.4 Interprétation des résultats dans le cadre des modèles décrits au § 5.2.4 et au § 5.2.5

Les résultats que nous avons obtenus sur la cérine dopée sont en accord avec ceux obtenus par Guo et al. (83). Comme le montre la figure 100, une légère augmentation de la conductivité totale est observée pour les faibles pressions partielles d'oxygène due à l'apparition d'une conductivité électronique de type n. Parallèlement, on observe une forte augmentation de la conductivité des joints de grains. A titre d'exemple, à 800°C, lorsque la pression d'oxygène passe de 1 bar à  $2 \cdot 10^{-5}$  bar, pour la cérine non dopée, la conductivité du « bulk » augmente de 20 % environ alors que la conductivité des joints de grains augmente de près de 100 %.

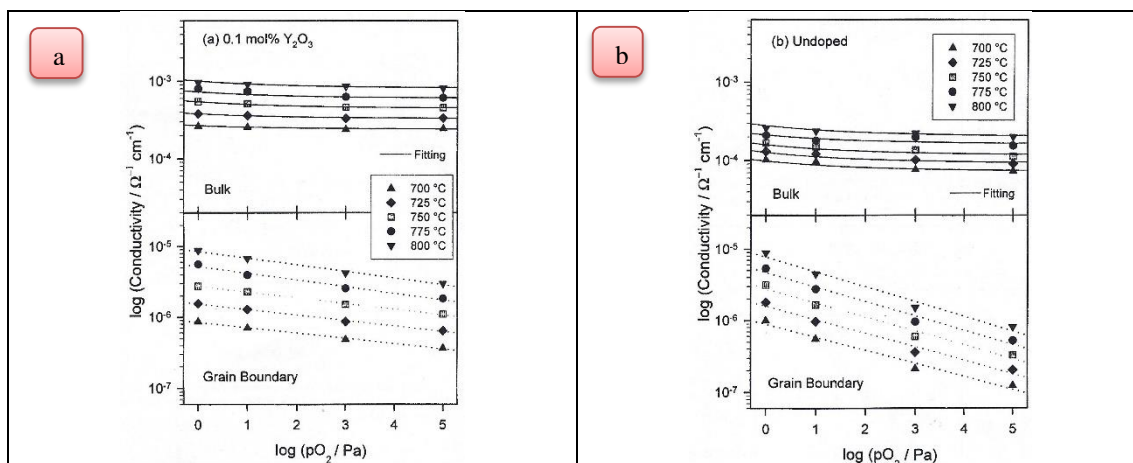


Figure 100 : Variation de la conductivité du « bulk » et des joints de grains en fonction de la pression partielle d'oxygène pour des échantillons de  $CeO_2$ - $Y_2O_3$  (0,1 % mol.) (a) et de cériine pure (b), d'après Guo et al. (83)

Cet effet est encore plus sensible lorsque la pression d'oxygène devient très faible. Comme le montre la figure 101, sous hydrogène, la contribution des joints de grains disparaît totalement. Nous avons obtenu ces mêmes résultats pour les échantillons de cériine yttrée (§ 3.4 et 5.3.1).

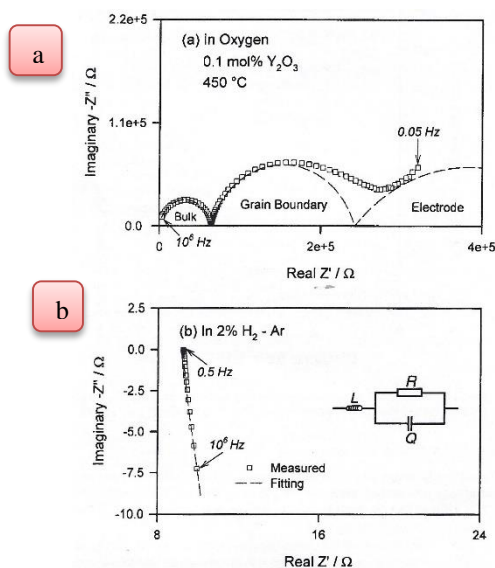


Figure 101 : Diagramme de Nyquist obtenu sur un échantillon de  $CeO_2$ - $Y_2O_3$  (0,1 % mol.), à 450 °C, dans de l'oxygène pur (a) et dans un mélange Ar - 2 %  $H_2$  (b), d'après Guo et al. (83)

Ces résultats ont été interprétés par Guo et al (2003) par l'existence d'une charge d'espace aux joints de grains. A partir de résultats obtenus sur la zircone stabilisée (100) et sur la cériine dopée par  $Gd_2O_3$  (101), Guo et al. considèrent qu'il y a un excès d'ions du dopant au voisinage des joints de grains, conduisant à une charge d'espace positive. En conséquence, la

concentration en lacunes d'oxygène aux joints de grains sera diminuée et donc la zone de charge d'espace sera moins conductrice ionique. En raison de leur très faible mobilité, les ions  $Y^{3+}$  ou  $Gd^{3+}$  sont considérés comme immobiles aux températures des expériences. En revanche, les concentrations des lacunes d'oxygène et des électrons dans la charge d'espace suivent les variations de température ou de pression d'oxygène. La figure 102, donne une estimation du profil de la concentration en lacune d'oxygène au sein de la charge d'espace. La ségrégation en lacunes d'oxygène au voisinage du joint de grains est forte. On constate que, pour les échantillons dopés à plus de 1 % mol. d' $Y_2O_3$ , la charge d'espace s'étend sur 2-3 nm (figure 102) alors que pour les échantillons faiblement dopés (0,1 % mol.) elle est trois fois plus étendue (figure 103). Guo et al. considèrent que, pour les échantillons suffisamment dopés la conductivité électronique est négligeable ; cet appauvrissement en lacunes d'oxygène est la raison de la faible conductivité des joints de grains. Cependant, pour les échantillons très peu dopés, on constate qu'au voisinage du joint de grains, la concentration en électrons devient supérieure à celle des lacunes d'oxygène (existence d'une « couche d'inversion », cf. figure 103). Dans ces conditions, la contribution des joints de grains s'annule.

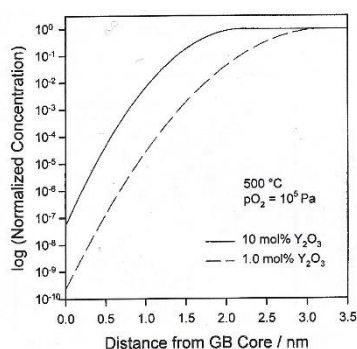


Figure 102 : Variation de la concentration normalisée en lacunes dans la zone de charge d'espace,  $[V_{O^{\bullet\bullet}}](x)/[V_{O^{\bullet\bullet}}](\infty)$ , pour des échantillons de  $CeO_2$ -10 mol%  $Y_2O_3$  et 1 % mol.  $Y_2O_3$  à 500°C et une pression d'oxygène de 1 atm

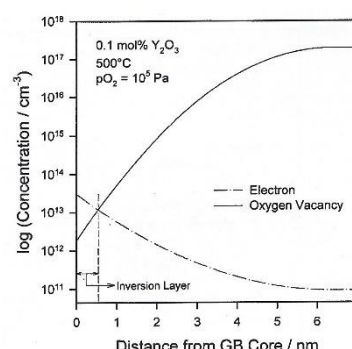


Figure 103 : Variation de la concentration en défauts (lacunes d'oxygène et électrons libres) dans la zone de charge d'espace, pour des échantillons de  $CeO_2$ -0,1 % mol.  $Y_2O_3$  à 500°C et une pression d'oxygène de 1 atm

Le modèle dit de « charge d'espace » développé par Maier et coll. (83) permet de rendre compte des phénomènes de blocage des porteurs (lacunes d'oxygène ou oxygène interstitiel) dans des matériaux présentant une conductivité partielle de type n et pourrait aussi s'appliquer à des oxydes présentant une conduction partielle de type p. Ce modèle a été utilisé avec succès essentiellement pour des céramiques présentant des grains de taille nanométrique, proche de

l'épaisseur de la charge d'espace ou des couches minces nanostructurées. Dans ce modèle, le dopage (nature du dopant et concentration) et les conditions expérimentales (température, pression partielle d'oxygène) modifient le potentiel de charge d'espace à l'interface entre deux grains adjacents induisant une modification du blocage des porteurs ioniques.

Le modèle dont nous avons rappelé les grandes lignes dans le § 5.2.5 est basé sur un concept différent. L'intérêt de ce modèle, par rapport à celui proposé par Maier est de pouvoir s'appliquer pour des tailles de grains de l'ordre du micron alors que le modèle de Maier a été appliqué essentiellement pour des grains de taille nanométrique, proche de l'épaisseur de la charge d'espace. Par ailleurs, ce modèle a été utilisé pour rendre compte de phénomènes de blocage de natures très différentes : joints de grains, fissures dans des monocristaux, impuretés ségrégués aux joints de grains, inclusions d'une deuxième phase isolante au sein de la matrice conductrice (composites alumine-zircone), pores, etc. Par ailleurs, rappelons que la principale différence conceptuelle entre ce modèle dit « en parallèle » et celui dit de « charge d'espace » est le fait les porteurs de charge ne traversent pas le bloqueur (qui, dans le modèle de Maier correspond à la barrière de potentiel associé à la charge d'espace). Les porteurs de charge restent bloqués dans une zone à l'intérieur de la matrice, de part et d'autre du bloqueur. Pour des fréquences de mesure élevées (demi-cercle « bulk » des diagrammes d'impédance), les porteurs localisés dans cette zone contribuent au transport car leur déplacement sous l'effet du champ électrique alternatif reste inférieur à la taille de la zone bloquée. En revanche, pour des fréquences de mesure inférieures à la fréquence caractéristique  $f_l$  (cf. § 5.1), les porteurs ne peuvent pas contourner le bloqueur et provoquent un cumul local de charges au voisinage du bloqueur et donc un potentiel électrostatique. Ce potentiel est à l'origine de la formation de la zone dans laquelle les porteurs sont considérés comme bloqués. Rappelons que cette zone fait partie de la matrice. Réciproquement, plus la zone bloquée est de taille importante, plus le potentiel électrostatique local est élevé. Cette zone est donc constituée d'une fraction des porteurs de charge de la matrice bloqués et, dans l'analyse des diagrammes d'impédance, cette fraction est caractérisée par le facteur de blocage ( $\alpha_R$ ).

Il a été vérifié que l'augmentation de la conductivité ionique de la matrice en augmentant soit la concentration en porteurs (taux de dopant) soit la température de l'échantillon conduit à la diminution du facteur de blocage. Il reste à expliquer comment l'existence d'une conductivité électronique partielle influence le blocage des ions comme observé pour les deux matériaux étudiés dans ce travail.

Schématiquement, le potentiel décrit ci-dessus peut être vu comme une « surtension » de concentration (gradient de concentration en lacunes d'oxygène de part et d'autre du « bloqueur » dans les cas étudiés). Dans ce cas, les électrons et les trous d'électrons peuvent être vus par un électrochimiste comme court-circuitant cette surtension de concentration qui conduirait à la réduction de la taille de la zone bloquée et donc à la diminution du facteur de blocage.

# Conclusion & Perspectives

---



Au cours de ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de céramiques de dioxyde de thorium dopé avec  $Y_2O_3$  en vue d'une application potentielle pour sondes à oxygène dans le sodium liquide. Cette thèse s'est attachée dans un premier temps à proposer un procédé d'élaboration permettant l'obtention d'un matériau dense, homogène et pur avec de petits grains en utilisant un ensemble de caractérisations physico-chimiques permettant notamment le contrôle de la microstructure. Dans un second temps, les propriétés électrochimiques de cet électrolyte solide, par spectroscopie d'impédance, ont été analysées.

La définition, la mise au point et l'optimisation, à l'échelle du laboratoire, des conditions expérimentales, pour chaque étape du procédé céramique ainsi que des méthodes de caractérisation, ont été réalisées sur un matériau simulant  $CeO_2$  dopé avec  $Y_2O_3$  présentant des propriétés proches de celles de la thorine. La pureté et l'homogénéité chimique des poudres sont indispensables dans la perspective d'une application pour sonde potentiométrique à oxygène. De ce fait, un mode de synthèse par voie chimique a été envisagé pour faciliter l'obtention de poudres de grande pureté et l'incorporation homogène du dopant  $Y^{3+}$ . Utilisée dans les années 1970-1980 pour l'élaboration des sondes Oxyfra et Harwell, la précipitation en milieu aqueux est apparue comme une voie relativement simple et peu onéreuse à mettre en œuvre. Elle ne nécessite pas l'utilisation d'équipements lourds et peut être exploitée à l'échelle industrielle. Contrairement à l'élaboration de l'électrolyte des sondes Harwell et Oxyfra utilisant des températures de frittage de 1700-2000°C, le procédé mis au point permet d'abaisser cette température à 1575°C tout en conservant des densités élevées. De plus, aucun recours à des techniques de broyage, sources de pollution n'a été utilisé.

Les poudres d'oxydes  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  et  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  (avec  $x$  compris entre 0,5 et 15 % mol.) ont été préparées par décomposition thermique des oxalates synthétisés par co-précipitation oxalique. Des poudres de  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  exemptes de tout résidu de synthèse, homogènes du point de vue de leur composition chimique, et présentant une très bonne aptitude au frittage, ont été obtenues par décomposition thermique à 500°C d'un oxalate synthétisé par co-précipitation. Les poudres ont été mises en forme par pressage uniaxial puis les pastilles ont été frittées sous air. De manière générale, la réactivité des poudres synthétisées par voie chimique rend possible le frittage de céramiques de  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  à

1575°C. Pour toutes les pastilles élaborées, les tailles médianes des grains sont inférieures au micron. De plus, ces pastilles présentent une répartition homogène en  $Y^{3+}$ .

Les mesures électriques par spectroscopie d'impédance ont permis de vérifier le comportement électrique déjà connu des deux systèmes  $CeO_2/YO_{1,5}$  (82) et  $ThO_2/YO_{1,5}$  (84). La conductivité ionique augmente avec le taux de dopant. L'accent a été mis sur l'étude de l'évolution du phénomène de blocage en fonction de la pression partielle d'oxygène. L'analyse approfondie des diagrammes d'impédance a montré une relation entre le blocage des porteurs de charges et la conductivité électronique des matériaux. La cériine dopée étant un conducteur partiellement de type n, sa conductivité augmente aux faibles pressions partielles d'oxygène. Nous avons montré que le blocage des ions oxyde diminue quand la pression diminue. Cette caractéristique est très marquée pour les faibles pourcentages de dopant. Dans le cas de la thorine qui est un conducteur partiellement de type p, la conductivité augmente quand la pression partielle d'oxygène augmente. Notre analyse a montré que le blocage des ions oxyde diminue quand la pression augmente. A partir de ces observations, nous pouvons conclure que dans les conducteurs anioniques présentant une faible part de conductivité électronique, le blocage des porteurs de charge (lacunes d'oxygène), aux interfaces grain-grain, diminue quand la contribution électronique augmente. Nous proposons comme interprétation de ce phénomène une modification de la surtension de concentration qui est à l'origine du phénomène de blocage.

Des essais de résistance dans le sodium, prévus initialement n'ont pas pu être réalisés dans le cadre de cette étude en raison des délais nécessaires pour obtenir les autorisations de manipulation de la matière radioactive qu'est le thorium avec le sodium. Ces essais sur de longues durées devront être réalisés par la suite. Une étude ultérieure pourra permettre l'élaboration du matériau sous forme de doigts de gants, travaux nécessitant la mise au point de moules spéciaux afin d'obtenir la forme voulue en vue de l'assemblage complet de la sonde (électrolyte brasé sur un tube en acier inoxydable...). Une étude de compatibilité de la brasure (acier inoxydable et électrolyte) avec le sodium devra aussi être menée.



# Références bibliographiques

---

1. Interview with Mr François Gauché (CEA), *SFEN Jeune Génération*, <http://www.sfenjg.org/Interview-with-Mr-Francois-GAUCHE>, (2013).
2. J. Fouletier et V. Ghetta, *Materials Issues for Generation IV Systems*, V. Ghetta, D. Gorse, D. Mazière et V. Pontikis Ed., Springer, p. 445-459, (2008).
3. W. A. Ross, E. T. Weber, B. R. Grundy et E. Berkey, *Transactions of the American Nuclear Society*, **14**, p.621, (2008).
4. G. J. Licina, P. Roy, H. Nei et A. Kakuta, *Liquid Metal Technology*, p. 16/15-16/21, (1980).
5. R. G. Taylor et R. Thompson, *Journal of Nuclear Materials*, **115**, p. 25-38, (1983).
6. M. Bouchacourt, *Documentation interne EDF*, (1986).
7. L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, A. Mesbah, J. Martinez, S. Szenknect et P. Moisy, *Inorganic Chemistry*, p. 11702-11714, (2011).
8. D. Horlait, N. Clavier, N. Dacheux, R. Cavalier, R. Podor, *Materials Research Bulletin*, **47** [12], p. 4017-4025, (2012).
9. M.C. Steil, *Thèse*, Apport de la spectroscopie d'impédance à l'étude des propriétés électriques des matériaux hétérogènes : céramiques à base de zircone cubique, Grenoble, (1996).
10. Commissariat à l'Energie Atomique, *Monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, L'énergie nucléaire du futur : quelles recherches pour quels objectifs ?*, (2005).
11. U. Grigull et E. Schmidt, *Second Revised and Updated Printing*, (1979).
12. G. Rodriguez, *Techniques de l'Ingénieur*, Le caloporteur sodium, **BN 3680**, (2004).
13. Organisation for Economic Cooperation and Development, *Handbook on Heavy Liquid Metals*, (2007).
14. B. H. Kolster, *Journal of Nuclear Materials*, **55**, p. 155-168, (1975).
15. B. H. Kolster, *3rd International Conference Liquid Metal Engineering and Technology*, Oxford, p. 235-241, (1984).
16. J. R. Weeks et H. S. Isaacs, *Advanced in Corrosion Science and Technology*, **3**, p. 1-66, (1973).
17. L. Brissonneau, *Journal of Nuclear Materials*, **423**, p.67-78, (2012).
18. J.-B. Génin, L. Brissonneau, T. Gilardi, G. Bénier, *International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles : Safe Technologies and Sustainable Scenarios (FR13)*, (2013).

19. Commissariat à l'Energie Atomique, *Monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire*, (2005).
20. G. W. Horsley, *UKAEA (UK Atomic Energy Research Establishment) Report, AERE-R-3037*, p. 1-9, (1961).
21. H. U. Borgstedt et C. K. Mathews, *Applied Chemistry of the alkali metals*, p. 80-112, (1987).
22. J. M. McKee, D. R. Vissers, P. A. Nelson, B. R. Grundy, E. Berkey et G. R. Taylor, *Nuclear Technology*, **21**, p.217-227, (1974).
23. M. Kolodney, D. M. Rosh et B. Minushkin, *United States Patent Office*, **3,481,855**, p.1-10, (1969).
24. B. Minushkin, *The United Nuclear Corporation*, (1964).
25. J. M. McKee, F. A. Smith et E. R. Koehl, *Liquid Metal Technology*, p. 15/29-15/36, (1980).
26. G. B. Barton, A. P. Bohringer et J. A. Yount, *Liquid Metal Technology*, p.15/37-15/40, (1980).
27. J. K. Fink, J. J. Heiberger, R. Kumar et R. A. Blomquist, *Nuclear Technology*, **35**, p. 656-661, (1977).
28. B. R. Grundy, E. Berkey, E. T. Weber et W. A. Ross, *Liquid Metal Technology*, p.186-188, (1980).
29. G. B. Barton, R. F. Keough, J. J. McCown et J. A. Yount., *Nuclear Technology*, **57**, p. 315-319, (1982).
30. W. Haubold, J. Jung et X.-L. Schillings, *Liquid Metal Technology*, p.15/1-15/8, (1980).
31. P. Roy et B. E. Bugbee, *Nuclear Technology*, **39**, p.216-218, (1978).
32. P. Roy et G. J. Licina, *Dispositif électrochimique pour la mesure de la concentration en oxygène d'un métal alcalin en fusion*, 7627812, (1975).
33. F. A. Kozlov, E. K. Kuznetsov, T. A. Vorob'eva, Kh. Ul'mann, T. Reetts and V. Rikhter, *Atomnaya Energiya*, **51 [2]**, p. 99-101, (1981).
34. R. Thompson, G. R. Taylor, R. C. Asher, C. C. H. Wheatley et R. Dawson, *Liquid Metal Technology*, p.16/9-16/14, (1980).
35. R. C. Asher et R. G. Taylor, *UKAEA Report, AERE-R-10812*, p.1-10, (1986).
36. R.G. Taylor et R. Thompson, *UKAEA Report, AERE-R-12177*, p.1-12, (1987).

37. R.C. Asher, D.C. Harper, T.B.A. Kirstein, F. Leach et R.G. Taylor, *Quatrième conférence internationale sur la technologie des métaux liquides*, p. 602/1-602/10, (1988).
38. D. Jakes, J. Kral, J. Burda et M. Fresl, *Solid State Ionics*, **13**, p. 165-173, (1984).
39. K. Künstler, H.-J. Lang, H. Heyne, V. D. Ananiev, E. B. Kirpikov et Ju. V. Kulpin, *Journal of Nuclear Materials*, **200**, p. 169-176, (1993).
40. Rajesh Ganesan, S. Vivekanandhan, T. Gnanasekaran, G. Periaswami, Raman S. Srinivasa, *Journal of Nuclear Materials*, **325**, p. 134-140, (2004).
41. M. M. Osterhout, *Liquid Metal Technology*, p. 15/9-15/16, (1980).
42. G. Moulin, J. Favergeon, G. Béranger, *Technique de l'Ingénieur*, Zircon-Céramique fonctionnelle, **n3210**, (2008).
43. R. Bazzi, *Thèse*, Synthèse et caractérisation de colloïdes ultrafins de sesquioxides d'yttrium et de gadolinium dopés (Eu, Tb, Nd), Lyon, (2004).
44. R. D. Shannon, *Acta Crystallographica*, **A32**, p. 751-767, (1976).
45. D. Horlait, *Thèse*, Caractérisation structurale d'oxydes mixtes  $M^{IV}_{1-x}Ln^{III}_xO_{2-x/2}$  (M=Ce, Th) préparés par voie oxalique ; Etude multiparamètre de la dissolution et évolution microstructurale, Montpellier, (2011).
46. E.C. Subbarao, P.H. Sutter, J. Hrizo, *Journal of The American Ceramic Society*, **48** [9], p. 443-446, (1965).
47. F. Hund et R. Mezger, *Z. Physik. Chem.*, **201**, p. 268-77, (1952).
48. F. Sibieude et M. Foex, *Journal of Nuclear Materials*, **56**, p. 229-238, (1975).
49. A. M. Alper, *Phase diagrams in Advance Ceramics*, (1995).
50. C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet, *Electrochimie des solides*, Presses Universitaires de Grenoble, (1994).
51. Commissariat à l'Energie Atomique, *Documentation interne*, (1980).
52. D.-Y. Chung, E.-H. Kim, Y.-J. Shin, J.-H. Yoo et J.-D. Kim, *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, **6** [4], p. 589-600, (1995).
53. A.M. Feibush, K. Rowley, L. Gordon, *Analytical Chemistry*, **30** [10], p. 1610-1612, (1958).
54. G. Heisbourg, *Thèse*, Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique de la dissolution de  $ThO_2$  et des solutions solides  $Th_{1-x}M_xO_2$  (M=U, Pu), Paris, (2003).

55. D. Bernache-Assollant, *Chimie-physique du frittage*, Hermès, p. 178 ; 194 ; 214, (1993).
56. D. Bernache-Assollant et J.-P. Bonnet, *Technique de l'Ingénieur*, Frittage : aspects physico-chimiques / Partie 1 : frittage en phase solide, **af6620**, (2005).
57. Y. Adda, J.M. Dupouy, J. Philibert et Y. Quéré, *Elements de métallurgie physique*, **Tome 5**, INSTN-CEA, p. 1640-1647, (1991).
58. Nabertherm, *Manuel d'utilisation des fours tubulaires*, (2005).
59. D. Brandon et W. D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*, John Wiley & Sons, Londres, (2008).
60. D. C. Barrier, *Thèse*, Characterization and fabrication of zirconia and thoria based ceramics for nuclear applications, Jülich, Allemagne, (2005).
61. Jean-Luc Martin et Amand George, *Traité des Matériaux*, **3**, PPUR presses polytechniques, p. 115, (1998).
62. J.-L. Chermant, *Caractérisation des poudres et des céramiques*, Hermès, (1992).
63. S. Degallaix et B. Ilschner, *Traité des Matériaux*, **2**, PPUR presses polytechniques, p. 108, (2007).
64. E. Schouler, *Thèse*, Etude de cellules à oxyde électrolyte solide par la méthode des impédances complexes : applications à la mesure précise de la conductivité et à l'étude de la réaction d'électrode à oxygène, Grenoble, (1979).
65. M. Li, M. Wang, Z. Liu, Y. Hu, J. Wu., *Journal of Rare Earths*, **27** [6], p. 991, (2009).
66. F. Weigel et W. Ollendorff, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, **5** [4], p. 263-269, (1969).
67. J.-M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, J. Barton, *Traité des Matériaux*, **16**, PPUR presses polytechniques, (2005).
68. J.P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde – Condensation des cations en solution aqueuse - Chimie de surface des oxydes*, De la solution à l'oxyde, InterEditions / CNRS Editions, p.48-64, (1994).
69. H. Reiss et V. K. La Mer, *The Journal of Chemical Physics*, **18** [1], (1950).
70. R.W. Cahn, P. Haasen et E.J. Kramer, *Processing of Ceramics Part I*, **17 A**, VCH, (1996).
71. M. J. Fuller et J. Pinkstone, *Journal of the Less-Common Metals*, **70**, p. 127-142, (1980).



72. J. D. McCullough, *Journal of the American Chemical Society*, **72**, p. 1386, (1950).
73. S.K. Tadokoro, T. C. Porfirio, R. Muccillo et E.N.S. Muccillo, *Journal of Power Sources*, **130**, p. 15-21, (2004).
74. Y. Gu, G. Li, G. Meng et D. Peng, *Materials Research Bulletin*, **35**, p. 297-304, (2000).
75. J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa et M. Dokiya, *Journal of the european ceramic society*, **16**, p. 961-973, (1996).
76. J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa et M. Dokiya, *Ceramics International*, **24**, p. 229-241, (1998).
77. A.R. Denton et N.W. Ashcroft, *Physical Review A*, **43** [6], (1991).
78. S.J. Hong et A.V. Virkar, *Journal of the American Ceramic Society*, **78** [2], p. 433-439, (1995).
79. National Bureau of Standards (U. S.), *Monograph 25*, p. 38, (1983).
80. D.-J. Kim, *Journal of the American Ceramic Society*, **72** [8], p. 1415-1421, (1989).
81. J.F.Q. Rey et E.N.S. Muccillo, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, p. 1287-1290, (2004).
82. K. El Adham, *Thèse*, Contribution à l'étude des phénomènes de conduction électrique dans les solutions solides à base de dioxyde de cérium, Grenoble, (1981).
83. X. Guo, W. Sigle et J. Maier, *Journal of the American Ceramic Society*, **86** [1], p. 77-87, (2003).
84. A. Hammou, *Thèse*, Mécanismes de conduction électrique dans les solutions solides à base de dioxyde de thorium, Grenoble, (1973).
85. N. Clavier, N. Hingant, M. Rivenet, S. Obbade, N. Dacheux, N. Barré, F. Abraham, *Inorganic chemistry*, **49**, p. 1921-1931, (2010).
86. I.C. Cosentino et R. Muccillo, *Materials Letters*, **48**, p. 253-257, (2001).
87. R.P. Ingel et D. Lewis III, *Journal of the American Ceramic Society*, **69** [4], p. 325-32, (1986).
88. H. Otake et A. Nakamura, *Electrochemical Society Proceedings*, **99** [19], p. 463-473, (1999).
89. J.E. Bauerle, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **30** [12], p. 2657-2670, (1969).

90. J. Maier, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **90** [1], p.26, (1986).
91. M. Kleitz, L. Dessemond et M. C. Steil, *Solid State Ionics*, **75**, p. 107-115, (1995).
92. L. Dessemond, *Thèse*, Spectroscopie d'impédance des fissures dans la zircone cubique, Grenoble, (1992).
93. H. Bernard, *Thèse*, Microstructure et conductivité de la zircone stabilisée frittée, Grenoble, (1980).
94. T. Van Dijk, A. J. Burggraaf, *Phys. Stat. Solidi*, **63** (a), p. 229-240, (1981).
95. P. Lupetin, F. Giannici, G. Gregori, A. Martorana et J. Maier, *Journal of the Electrochemical Society*, **159** [4], p. 417-425, (2012).
96. L. Dessemond, R. Muccillo, M. Hénault et M. Kleitz, *Applied Physics*, **A 57**, p. 57, (1993).
97. D.Y. Wang et A.S. Nowick, *Journal of Solid State Chemistry*, **35**, p. 325-33, (1980).
98. K. El Adham et A. Hammou, *Solid State Ionics*, **9&19**, p. 905-12, (1983).
99. S.L. Huang et I.W. Chen, *Journal of the American Ceramic Society*, **73**, p. 3269-77, (1990).
100. D.A. Blom et Y.M. Chiang, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **458**, p.127-32, (1997).



# Annexes

---

### Annexe A : Description de l'étape de frittage des céramiques

La première étape du frittage consiste en la formation rapide de ponts entre les particules en contact. Plusieurs mécanismes qui sont décrits à la figure 104 permettent d'expliquer la formation des ponts. Il y a, en effet, un transport de matière de la surface des grains ou du centre du joint de grains vers les ponts. Cette diffusion de matière peut se faire en surface, en volume, en phase vapeur ou encore aux joints de grains.

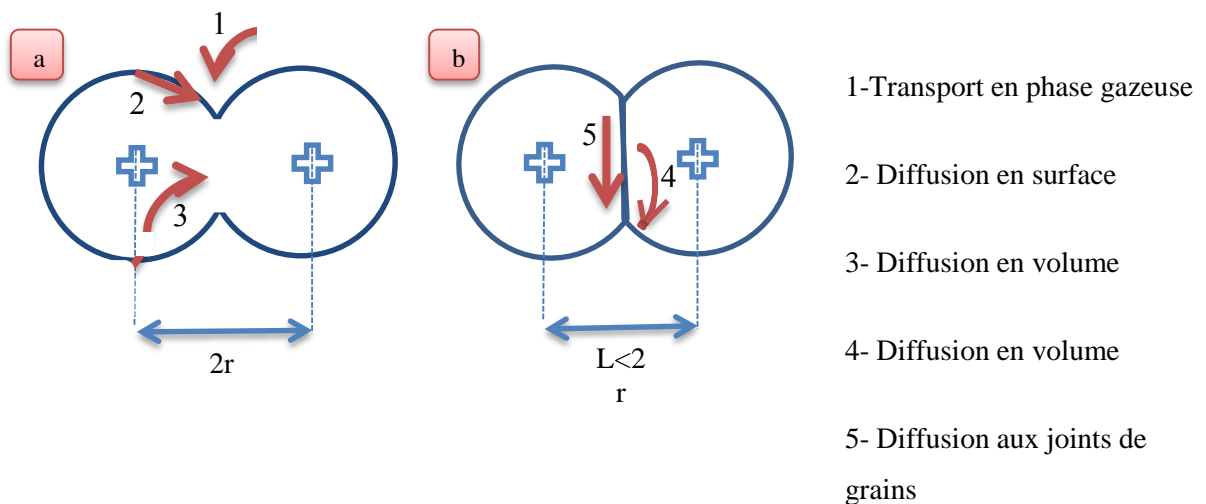


Figure 104 : Les différents mécanismes de frittage en phase solide : diffusion de matière au départ de la surface des grains (a) et au départ du centre du joint de grains (b) (56)

Dans le cas d'un transport au départ de la surface des grains, le matériau est consolidé sans se densifier (mécanismes 1, 2 et 3). La taille des pores augmente.

Par contre, dans le cas d'une diffusion au départ des joints de grains, la consolidation est accompagnée d'une densification (mécanismes 4 et 5). En effet, dans ce cas-là, les centres des grains peuvent se rapprocher, ce qui conduit ainsi à la densification du matériau.

Cette formation de ponts au tout début du frittage laisse entre les grains des cavités. Les mécanismes densifiants (diffusion aux joints de grains et en volume) peuvent faire évoluer cette porosité ouverte en porosité fermée. La porosité reste continue et ouverte jusqu'à ce que les pores devenus instables se rétrécissent et finissent par s'isoler. En général, la densité relative est alors d'environ 90-95 % de la densité théorique. A la fin du frittage, les pores isolés assimilés à des sphères continuent de rétrécir jusqu'à disparaître plus ou moins complètement.

## Annexe B : Déconvolution des diagrammes d'impédance

La figure 105 présente le diagramme de Nyquist mesuré à 500°C sous air pour l'échantillon  $\text{Th}_{0,995}\text{Y}_{0,005}\text{O}_{1,9975}$ .

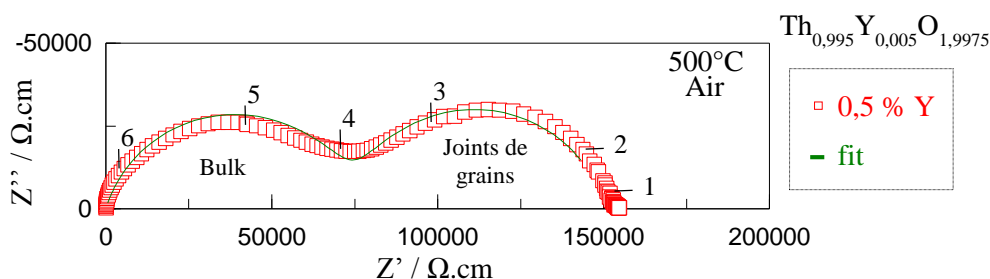


Figure 105 : Diagramme de Nyquist à 500°C (□) et lissage associé (—) pour l'échantillon  $\text{Th}_{0,995}\text{Y}_{0,005}\text{O}_{1,9975}$  sous air

A 500°C, la réponse en impédance de la céramique se compose de deux arcs de cercle :

- un arc de cercle à hautes fréquences ( $10^5$ - $10^7$  Hz)
- un second arc de cercle à plus basses fréquences ( $10^1$ - $10^4$  Hz)

Le circuit équivalent à la réponse en impédance du matériau est donc composé de deux circuits R//CPE (« Constant Phase Element ») en série (représenté à la figure 106).

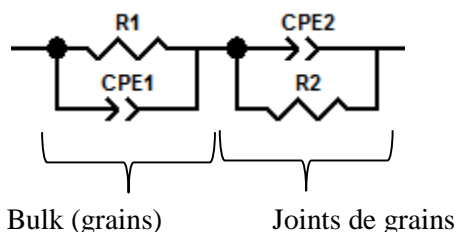


Figure 106 : Circuit équivalent correspondant à la réponse électrochimique à l'échantillon  $\text{Th}_{0,995}\text{Y}_{0,005}\text{O}_{1,9975}$

Eléments	Valeurs
R1	74891
CPE1-T	2,242E-10
CPE1-P	0,81064
R2	75561
CPE2-T	1,4115E-8
CPE2-P	0,83555

Tableau 14 : Valeurs du fit obtenu avec Z-View

A partir de ces valeurs et de l'équation 2.14, C1 et C2 peuvent être calculées. Leurs valeurs sont respectivement de  $1,7 \cdot 10^{-11}$  et de  $3,7 \cdot 10^{-9}$  F. Ainsi, la contribution aux hautes fréquences a été attribuée à la réponse électrochimique des grains compte tenu de sa capacitance qui est voisine de  $10^{-11}$  F. La contribution aux moyennes fréquences est celle de la réponse des joints de grains du fait d'une capacitance de l'ordre de  $10^{-9}$  F.

---

### *Annexe C : Etude du broyage*

Afin de voir si la taille des agglomérats peut être réduite, une étude de broyage a été menée. Un type de broyage fin, généralement associé à un plus grand apport d'énergie par vibration et par cisaillement important comme un broyeur par attrition a été utilisé. Ce broyage a été réalisé en milieu humide (dans de l'éthanol).

Pour des exigences de densité élevée, une poudre doit être désagglomérée avant l'étape de mise en forme. Pour cela, un broyeur par attrition est utilisé sur les poudres calcinées issues de la synthèse PD\_VB. Les clichés de microscopie électronique à balayage sont présentés à la figure 107. Les tailles des bâtonnets sont à peu près identiques pour les deux poudres (environ 10  $\mu\text{m}$  sur 3  $\mu\text{m}$ ). Par contre, la taille des agglomérats a diminué après broyage (environ 5  $\mu\text{m}$  de longueur au lieu de 50  $\mu\text{m}$ ).

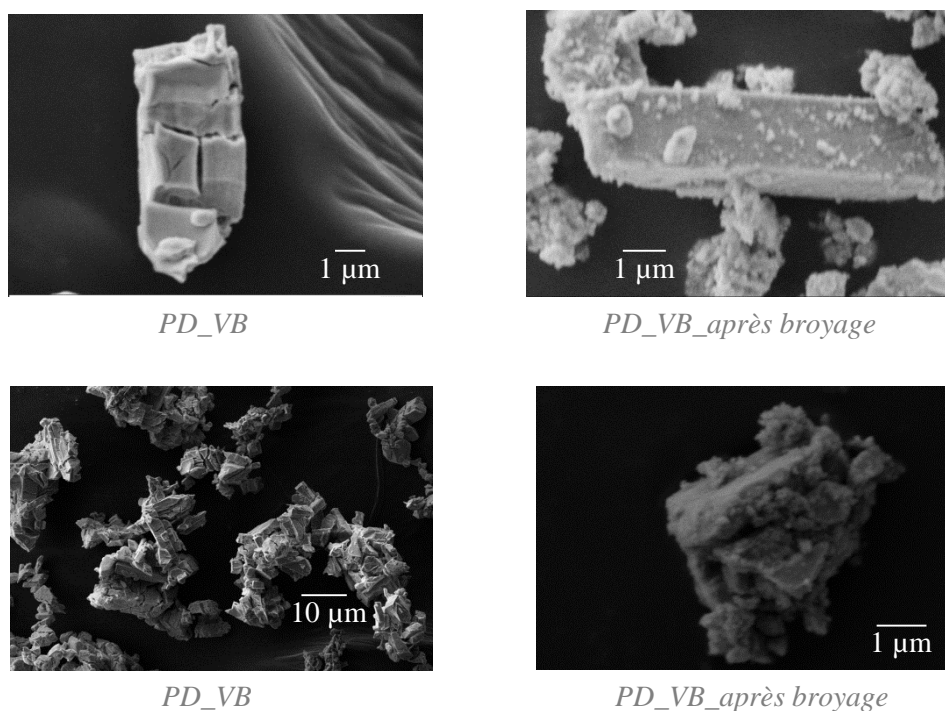


Figure 107 : Clichés de microscopie électronique à balayage des poudres d'oxyde sans (à gauche) ou avec (à droite) broyage

Le diffractogramme de la poudre broyée est représenté à la figure 108. Les pics en rouge sont les pics de référence de  $\text{CeO}_2$  (fiche JCPDS 03-065-5923). La présence d'une seule phase (l'oxyde mixte) semble confirmée.



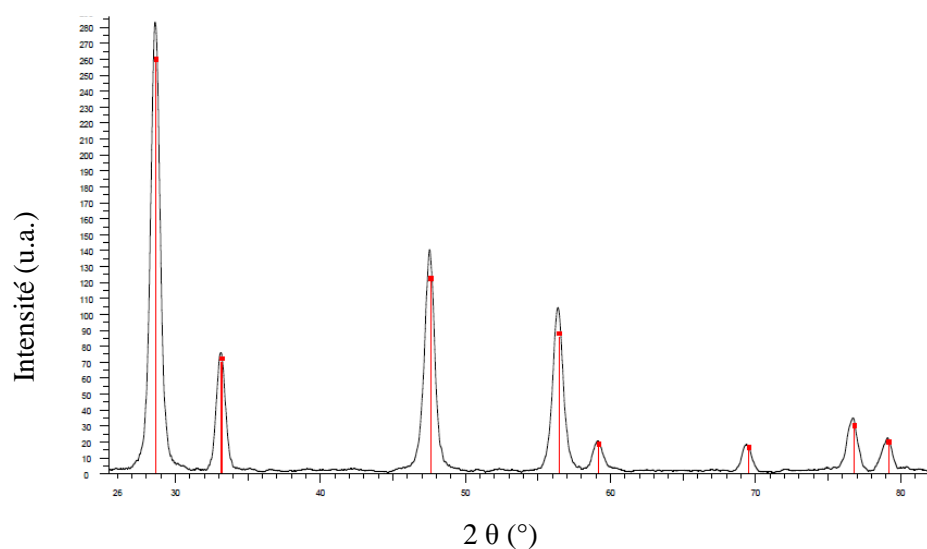


Figure 108 : Diffractogramme de la poudre broyée

La densité attendue après frittage pour la poudre broyée devrait être meilleure que celle non broyée.

La figure 109 présente l'évolution du retrait en fonction de la température pour deux échantillons  $\text{Ce}_{0,995}\text{Y}_{0,005}\text{O}_{1,9975}$  (l'un broyé par attrition, l'autre non broyé) sous air jusqu'à  $1500^\circ\text{C}$  avec une rampe de montée de  $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

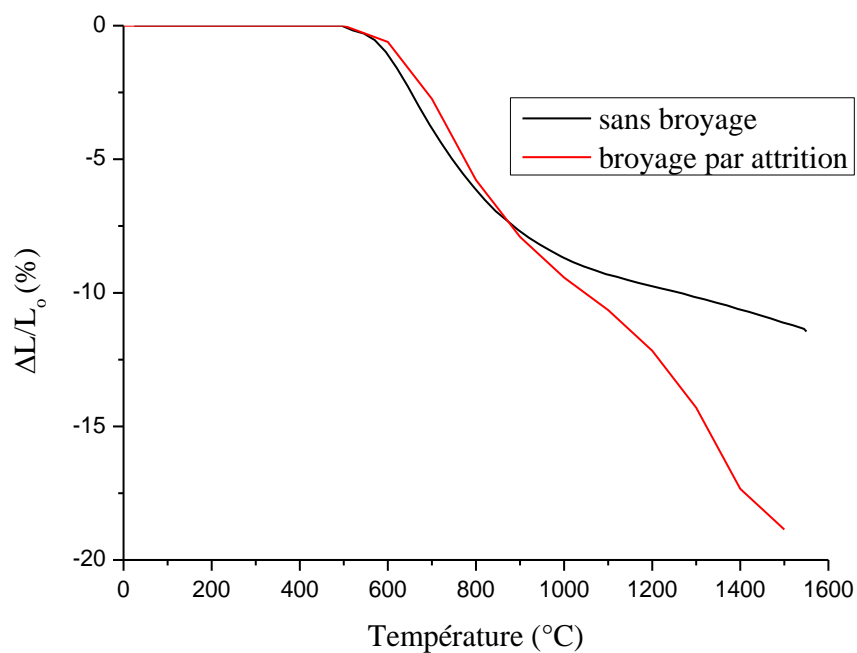


Figure 109 : Courbes de retrait en fonction de la température des pastilles issues de la synthèse PD\_VB

Les courbes montrent que le retrait démarre à 550°C pour les deux échantillons et un changement de pente a lieu vers 900°C. Pour l'échantillon non broyé, un fort ralentissement du retrait est observé. Ce changement de pente observé peut être lié à la morphologie des poudres. Comme observé sur les images MEB de la figure 108, ces poudres sont formées en agglomérats. Ces agglomérats se densifient lors du frittage. Nous avons dans un premier temps le frittage intra-agglomérat suivi du frittage inter-agglomérat.

Les densités obtenues sont répertoriées dans le tableau 15 et la figure 110 montre les images MEB des pastilles frittées. Une densité plus élevée a été obtenue pour la poudre broyée. Ces résultats sont cohérents avec les images MEB des pastilles.

Echantillons	Densité à cru	Densité géométrique après frittage
Sans broyage	3,88 (soit ~ 54 %)	5,98 (soit ~ 84 %)
Broyage par attrition	3,88 (soit ~ 55 %)	6,58 (soit ~ 93 %)

Tableau 15 : Densités après et avant l'étude dilatométrique

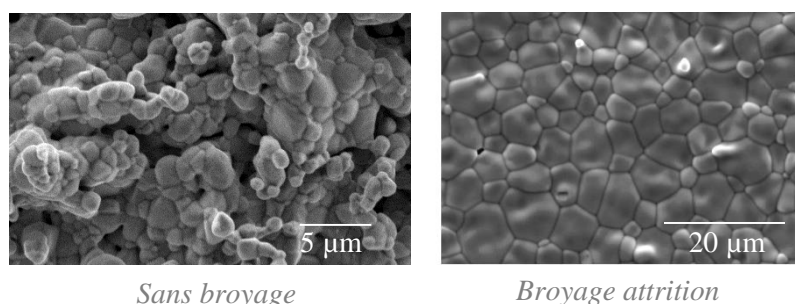


Figure 110 : Clichés MEB des pastilles après l'étude dilatométrique

Cependant, cette opération peut polluer le matériau étudié par érosion des billes de broyage (zircone ou alumine). Pour des applications industrielles, cette étape de broyage est donc à éviter. Des conditions de synthèse où des agglomérats mous et petits seront formés sont donc à privilégier plutôt qu'une synthèse qui va produire des agglomérats durs et qu'il faudra par la suite casser au moyen d'une technique de broyage adaptée.

### Annexe D : Aptitude au frittage des poudres calcinées à 550°C et à 800°C

La figure 111 présente l'évolution du retrait en fonction de la température pour deux échantillons  $\text{Ce}_{0,995}\text{Y}_{0,005}\text{O}_{1,9975}$  sous air jusqu'à 1500°C pour la calcination à 800°C et 1550°C pour la calcination à 550°C avec une rampe de montée de 5°C.min<sup>-1</sup>. Les courbes montrent que le retrait démarre à la température de calcination pour les deux échantillons et un changement de pente a lieu vers 1000°C. A partir de 1000°C, un ralentissement du retrait est observé. Le changement de pente observé peut être lié à la morphologie des poudres formées en agglomérats. Ces agglomérats se densifient lors du frittage. Nous avons dans un premier temps le frittage intra-agglomérat suivi à partir de 1000°C du frittage inter-agglomérat.

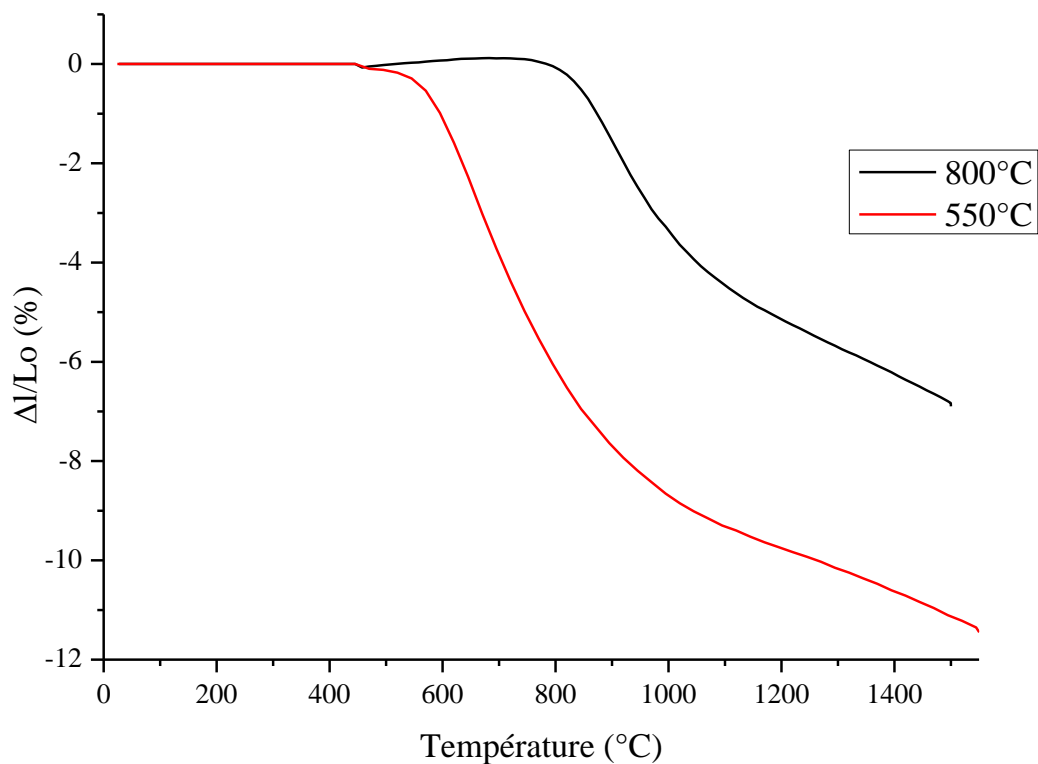


Figure 111 : Courbes de retrait en fonction de la température pour les poudres PD\_VB avec 0,5 % mol. d' $\text{YO}_{1,5}$

Les densités de ces deux échantillons sont reportées dans le tableau 16. Une densité plus élevée a été obtenue pour la poudre calcinée à 550°C. Ceci est en accord avec les images MEB de la figure 112. Une plus grande porosité est observée sur l'image de la pastille issue de la calcination à 800°C.

Calcination	$t_{\text{DRX}}$ (nm)	Densité à cru	Densité géométrique après frittage
550°C	21	3,88 (soit ~ 54 %)	5,98 (soit ~ 84 %)
800°C	44	4,26 (soit ~ 61 %)	5,60 (soit ~ 80 %)

Tableau 16 : Densités avant et après l'étude dilatométrique

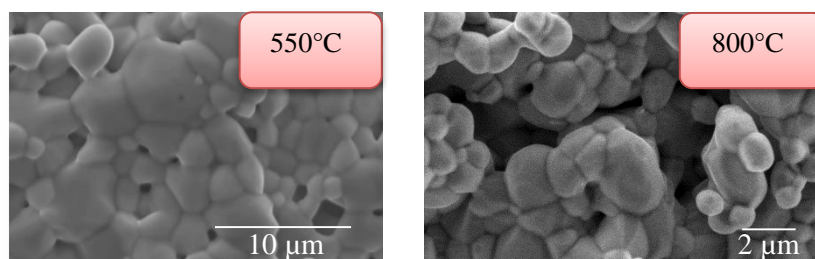


Figure 112 : Clichés MEB des pastilles après l'étude dilatométrique

---

**Annexe E : Test du matériau  $Ce_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$  dans le sodium****Dispositif expérimental**

Dans une boîte à gants, sous atmosphère inerte d'argon, l'échantillon de 300 mg est introduit entre deux grilles percées de trous comme montré à la figure 113. Le morceau de sodium (5 g), lui, est placé entre les tiges filetées. Cet ensemble est inséré dans un conteneur en acier inoxydable. Ce conteneur est équipé de deux raccords « cryotherm » qui permettent une fermeture étanche. Hors boîte à gants, le conteneur (pastille en hauteur) est ensuite mis dans un four tubulaire. A 150°C lorsque le sodium devient liquide, ce conteneur est retourné afin que le sodium puisse venir tremper la pastille. Celle-ci est laissée à une température de 400°C pendant deux heures. Puis lors de la redescente, à 150°C, le conteneur est à nouveau retourné afin de faire tomber le sodium de la pastille. Après ouverture, le sodium est éliminé par hydrolyse sous vide.

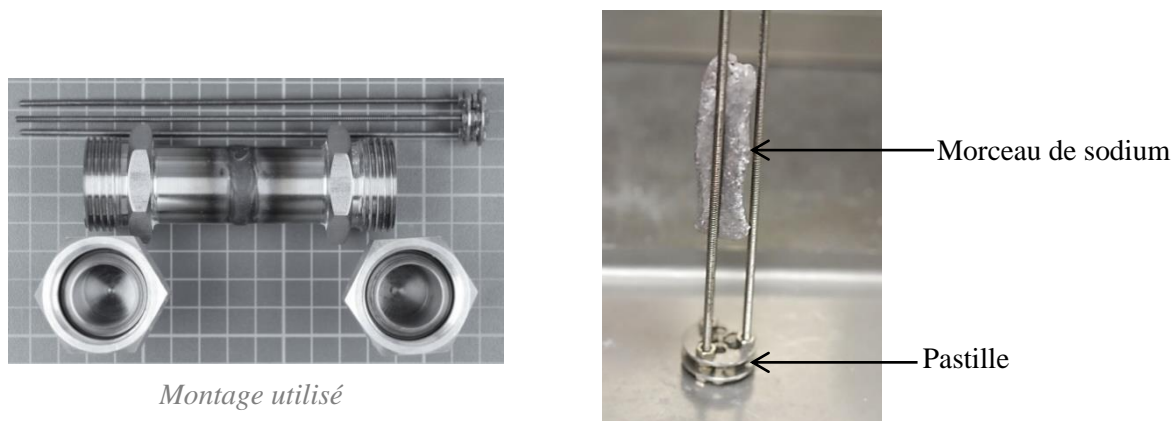


Figure 113 : Photos du montage utilisé

**Résultats obtenus**

L'échantillon récupéré est par endroit de couleur noire et est fragmenté en trois morceaux de masse totale de 200 mg. Cet échantillon, une pastille de composition théorique 8 % mol. d' $YO_{1,5}$  est représenté avant et après l'essai à la figure 114.

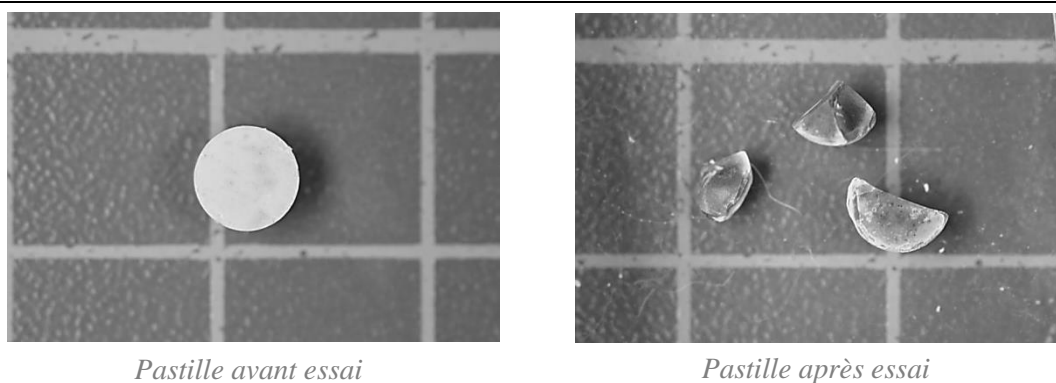


Figure 114 : Photos de pastilles avant et après l'essai

L'éclatement de la pastille en morceaux montre une dégradation de la tenue mécanique macroscopique de la céramique. Un des fragments a été observé au microscope afin de voir l'effet du sodium sur les grains de la pastille. Les résultats sont présentés à la figure 115.

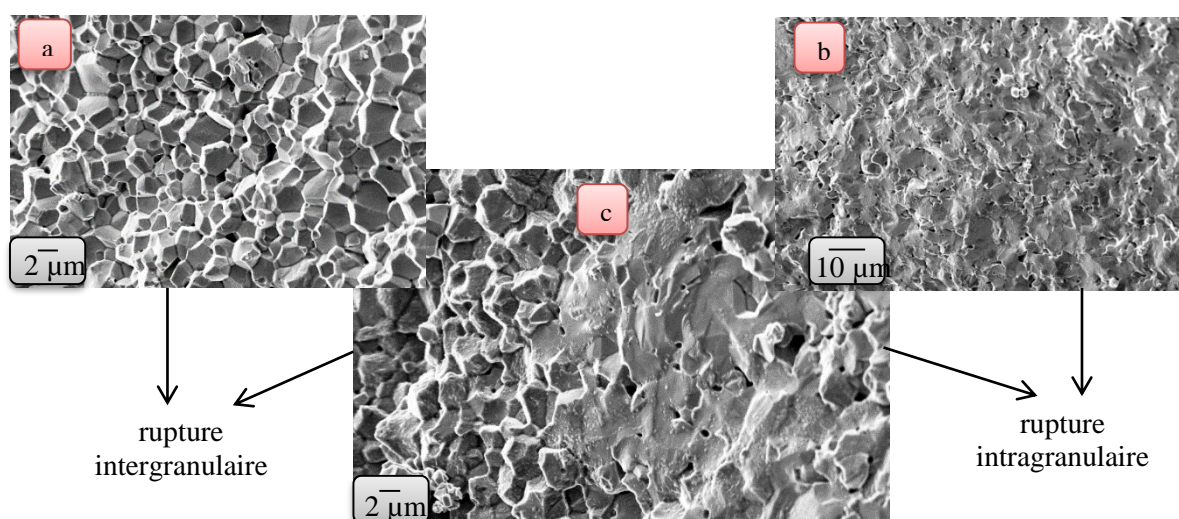


Figure 115 : Clichés MEB de la pastille après l'essai dans le sodium : a) rupture intergranulaire, b) rupture intragranulaire et c) transition entre ce deux ruptures

Un changement de mode de fracturation du matériau est observé. Un endommagement porté sur les joints de grains a lieu (rupture intergranulaire) ainsi que sur les grains (rupture intragranulaire). La transition entre ces deux ruptures est bien visible à la figure 115c.

Les essais menés ont montré une mauvaise résistance des pastilles de cérine dopée avec  $Y_2O_3$  à l'attaque par le sodium.







# **Elaboration et caractérisation d'électrolytes solides pour sondes électrochimiques à oxygène dans le sodium liquide**

## ***Résumé***

---

Ce travail s'inscrit dans le programme de recherche sur les réacteurs nucléaires de « génération IV » à caloporteur sodium. Un des verrous technologiques à lever concerne le contrôle de la corrosion des matériaux (matériaux de structure, gaines des combustibles, etc.) par le sodium liquide. Un des paramètres clé est la teneur en oxygène dissous dans le caloporteur. Cette thèse porte sur l'élaboration et la caractérisation de matériaux céramiques de type  $\text{ThO}_2$  dopé avec  $\text{Y}_2\text{O}_3$  pour la réalisation de sondes potentiométriques à oxygène utilisables dans le sodium liquide. Des travaux ont été effectués et des sondes ont été testées par le passé, cependant les sondes présentaient généralement, à l'époque, une absence de fiabilité dans le temps. L'objectif de cette thèse est d'élaborer et de caractériser des électrolytes à base d'oxyde de thorium dopé à l'oxyde d'yttrium à l'aide de techniques de synthèse permettant de contrôler la pureté, la taille des grains, la compacité, etc. Pour mettre en place les protocoles expérimentaux une céramique modèle a été choisie, la cériine dopée à l'oxyde d'yttrium. Les processus de transport ont été étudiés à l'aide de la spectroscopie d'impédance. Une interprétation des phénomènes de blocage de la conduction ionique dans les deux céramiques étudiées en fonction de la pression partielle d'oxygène a pu être proposée.

---

***Mots-clés :*** céramiques, sonde potentiométrique à oxygène,  $\text{ThO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ , sodium

---

# **Elaboration and characterization of solid electrolytes for electrochemical oxygen sensors in liquid sodium**

## ***Abstract***

---

This PhD thesis was prepared within the framework of the research program on "Generation IV" nuclear reactors with sodium as coolant. One of the main technological problem concerns the control of the corrosion processes of the materials (structural materials, fuel claddings, etc.) by liquid sodium. A key parameter is the dissolved oxygen content in the coolant. This thesis focuses on the development and characterization of ceramic materials based on  $\text{ThO}_2$  doped with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  for making potentiometric oxygen sensor used in liquid sodium. Work has been carried out and probes were tested in the past, however, the probes had at the time, a lack of reliability. The objective of this thesis is to develop and characterize electrolytes based on thorium oxide doped with yttrium oxide using specific synthesis techniques to control purity, grain size, compactness, etc. To develop experimental protocols a ceramic model has been chosen, i.e., yttria-doped ceria. Transport processes were studied using the impedance spectroscopy technique. An interpretation of the blocking phenomena of the ionic conduction in both ceramics as a function of the oxygen partial pressure has been given.

---

***Key-words :*** ceramics, electrochemical oxygen sensor, yttria-doped thoria, sodium

---